俞文海 编著

晶体结构的对称群

- 平移群
- 点　群
- 空间群
- 色　群





中国科学技术大学出版社

晶体结构的对称群
——平移群 点群 空间群和色群

俞文海 编著

中国科学技术大学出版社

1991 · 合肥

内 容 简 介

晶体的微观结构及其对称性知识是晶体学的最本质的内容，随着现代科学技术的发展，它已成为固体物理、固体化学、地质学、矿物学、冶金学、机械工程学以及材料科学领域的许多学科的必要基础。本书在总结多年教学经验基础上，从具体的几何图象出发，系统介绍了晶体结构的对称性特征，包括平移群、点群、空间群和二色群，其中特别是空间群部分，结合 International Tables for Crystallography（晶体学国际表）资料，作了比较细致的讨论，这将有效地帮助读者了解和应用这一国际上公认的关于晶体结构知识的标准手册。

本书可供凝聚态物理和材料科学各专业作为研究生和大学本科生教材，也可供从事有关领域的科研人员和教师参考使用。

晶体结构的对称群
——平移群　点群　空间群和色群
俞文海　编著
*
中国科学技术大学出版社出版
（安徽省合肥市金寨路96号　邮政编码：230026）
中国科学技术大学印刷厂印刷
安徽省新华书店发行
*
开本：850×1168/32　印张：10.625　字数：275千
1991年8月第1版　1991年8月第1次印刷
印数：1—3000册
ISBN7-312-00225-0/O·85　定价：3.30元

序 言

对称是人们审美观念之一种。

矿物晶体的外形，植物的枝叶，花朵有某种规律的对称，早被人们所觉察。对称乃自然界普遍存在的一种形式。西汉韩诗外传有雪花六出之记载，是为记述晶体之有对称性最早记录。

西方晶体学的发展开始于对矿物外形的研究。19世纪初年阿羽依（R. J. Haüy）研究方解石等晶体的对称性，著书《对称定律》（1815），始奠定对称性为研究晶体之第一要义。其后19世纪中，点群、布喇菲点阵、空间群诸晶体对称概念相继确立。

对称学说的建立可称晶体学理论基础大备。数学上的群论引入晶体学之后，又为研究晶体的对称性开辟了新途径。

1830 年赫瑟尔（J. F. C. Hessel）发现空间点阵与点群相一致的仅有 32 种，刊于当时出版的《物理学词典》的晶体一章中，但没有被人发现其重要性达 39 年之久。1869 年加多林（A. Gadolin）重新发现 32 种点群遂为人所知道，并进行广泛研究。

点阵原也是数学上的名词。点阵的定义为阵点在空间布局使每点周围环境相同。布喇菲（A. Bravais）于 1849 年证明在三维空间中点阵只有 14 种，称布喇菲点阵。

为了解晶体内部结构，我们必须进一步研究单胞内原子的具体排列规律，即进行空间群的对称性研究。

空间群研究开始于 19 世纪后半叶，当时有巴罗（W. Barlow）、约当（C. Jordan）、宋克（L. Sohncke）诸人，但我将突出费德罗夫（E. S. Federov）与熊夫利（A. Schönf-

lies）两人在建立空间群的一段历史。当时费德罗夫在乌拉尔矿山工作，熊夫利则在德国哥廷根从克莱恩（Klein）学习数学。他在空间群的工作略迟于费德罗夫。他们两人原不相识，都在独自工作。1891年熊夫利发表其巨著《晶系与晶体结构》，但当熊夫利获知费德罗夫的工作优先于他时，历史上记载熊夫利给费德罗夫的一封信，写道："获悉我们两人（在空间群方面）的观点一致无限欢欣。特别令人高兴的是我的理论有了知音。为了超越其他晶体学者，我们还须努力。我愉快地承认你的工作超越于我。这对我来说是无关重要的。"两人从此交上了朋友。熊夫利就费德罗夫的工作改正了自己书中一些小错误。在熊夫利去世前五年再版了前书，取名《晶体结构理论》。至今230空间群熊夫利符号已载入《X射线结晶学国际表》中。两人的学术成果以及他们为学术而无私交流彪炳史册；熊夫利之虚怀若谷，从善美德，堪为后学楷模。

俞文海教授讲授晶体学有年，著有《晶体结构的对称群》，书成予为之序，因追述晶体学上的历史佳话如上述，所以励后来者。

钱临照

1990.6.16

前　　言

众所周知，现代科学技术的各个领域都离不开具有各种性能的固体材料，而晶体是应用面最广、最重要的固体材料。晶体的各种性质，包括物理的、化学的和几何的性质，在宏观上和微观上都表现出某些对称性特征。这是晶体区别于其它材料的主要特点。因此，为了深入了解和研究晶体，必须首先了解和研究晶体的对称性特征。

从数学角度看，晶体的对称性可以用群论语言描述。晶体的所有对称操作的集合，构成符合数学定义的群，称为晶体的对称群。随着科学技术的发展，涉及固体性质的许多问题，诸如电子能带理论、点阵动力学、各种频谱学等，使得固体物理学家、化学家、材料科学家愈来愈认识到晶体对称群知识的重要性。为了适应这种需要，笔者在过去十多年对大学本科生和研究生教学实践的基础上，编写了这本教材，它可用于与材料科学有关的专业。希望这本书能给从事固体物理和晶体结构等学科的研究人员提供一本有用的参考资料。

本书从具体的几何图象，系统地介绍了晶体结构的对称性特征，包括平移群、点群、空间群和色群。在内容安排方面，本书着重于几何图象的阐述，旨在帮助读者全面了解晶体对称群的有关知识，为进一步运用这些知识打下基础，而对于理论上的论证，则只作简略的介绍，旨在阐明论证的思路。实际上，本书选用了不少《晶体学国际表》（第A卷）（International Tables for Crystallography, A）资料。

本书与其它有关教材相比，有以下特点：从特征对称性引入

晶系的正确定义；充分采用等效点方法，它既是对称操作的结果，又是对称操作的代表点；结合《晶体学国际表》资料，着重介绍了关于空间群图示和乌科夫位置的知识；采用 4 × 4 矩阵进行了空间群对称操作的运算；举例介绍了由点群导出空间群的原则和具体过程；并对非经典的晶体对称群作了概略的介绍；等等。

笔者在编写过程中，得到了著名物理学家、中国科学院学部委员、中国科学技术大学前副校长钱临照教授的热情鼓励和支持，著名物理学家、中国科学院学部委员、南京大学物理系冯端教授对本书的初稿提出了许多具有指导性的意见。此外，中国科学技术大学结构与成分分析中心的周贵恩副教授和材料科学与工程系的杨碚芳讲师也曾对本书初稿提出了许多宝贵意见。作者在此谨表示衷心的感谢。

作者

1990年3月25日

于中国科学技术大学

目　　次

序言……………………………………………… 钱临照（ i ）

前言……………………………………………………（iii）

1　引论……………………………………………（ 1 ）

1.1　历史概况…………………………………………（ 1 ）

1.2　晶体的主要特征…………………………………（ 6 ）

2　空间点阵…………………………………………（10）

2.1　空间点阵…………………………………………（10）

2.2　初基矢量和初基晶胞……………………………（12）

2.3　线指数和面指数…………………………………（15）

2.4　基元………………………………………………（18）

2.5　晶胞………………………………………………（21）

2.6　平移群……………………………………………（23）

2.7　习题………………………………………………（25）

3　点对称操作、点群………………………………（27）

3.1　极射赤面投影……………………………………（27）

3.2　第一类点对称操作………………………………（29）

3.3　第二类点对称操作………………………………（34）

3.4　点群………………………………………………（40）

3.5　点对称操作的乘法运算…………………………（43）

3.6　劳厄群……………………………………………（48）

3.7　点群的数学推导…………………………………（49）

3.8　习题………………………………………………（60）

4　晶系、布喇菲点阵………………………………（62）

4.1 惯用晶胞……………………………………………… (62)
4.2 晶系……………………………………………………… (63)
4.3 点群的符号…………………………………………… (70)
4.4 一般等效系和特殊等效系………………………… (73)
4.5 布喇菲点阵…………………………………………… (77)
4.6 维格纳-赛兹单胞 ………………………………… (85)
4.7 习题……………………………………………………… (86)
5 二维空间群（平面群） ………………………………… (88)
5.1 空间群概念初步……………………………………… (88)
5.2 二维点群、晶系和布喇菲点阵…………………… (91)
5.3 点式平面群…………………………………………… (92)
5.4 非点式平面群………………………………………… (96)
5.5 对称操作的运算……………………………………… (100)
5.6 习题……………………………………………………… (103)
6 空间群……………………………………………………… (105)
6.1 滑移操作……………………………………………… (105)
6.2 螺旋操作……………………………………………… (107)
6.3 空间群的基本对称操作…………………………… (111)
6.4 点式空间群…………………………………………… (113)
6.5 三斜晶系空间群……………………………………… (116)
6.6 单斜晶系空间群……………………………………… (121)
6.7 正交晶系空间群……………………………………… (125)
6.8 四方晶系空间群……………………………………… (135)
6.9 三方晶系和六方晶系空间群……………………… (142)
6.10 立方晶系空间群…………………………………… (150)
6.11 习题…………………………………………………… (151)
7 典型晶体结构……………………………………………… (153)
7.1 晶体结构和空间群…………………………………… (153)
7.2 《晶体学国际表》资料……………………………… (155)

7.3 球堆积模型…………………………………………(164)
7.4 单质晶体结构……………………………………(168)
7.5 二元化合物晶体结构……………………………(178)
7.6 多元化合物晶体结构……………………………(187)
7.7 习题…………………………………………………(197)
8 空间群的推导……………………………………(200)
8.1 空间群的点群和商群……………………………(200)
8.2 对称要素组合定理………………………………(201)
8.3 对称要素组合法推导空间群……………………(207)
8.4 空间群的母操作…………………………………(211)
8.5 群的直积…………………………………………(213)
8.6 根据群论原理推导空间群之例…………………(216)
8.7 习题…………………………………………………(222)
9 非经典的晶体对称群……………………………(223)
9.1 带群、棒群、层群………………………………(223)
9.2 反对称操作………………………………………(225)
9.3 二维二色群………………………………………(228)
9.4 三维二色群………………………………………(231)
9.5 习题…………………………………………………(232)
附录 ……………………………………………………(234)
A 群的初步知识……………………………………(234)
B 32种晶体学点群…………………………………(238)
C 点对称操作矩阵…………………………………(243)
D 球面三角公式……………………………………(248)
E 单形…………………………………………………(252)
F 17种平面群………………………………………(262)
G 73种点式空间群…………………………………(268)
H 230种空间群………………………………………(269)
I 若干空间群的乌科夫位置资料…………………(277)

J　11对对形空间群……………………………………（296）
K　31种晶体学带群……………………………………（296）
L　单质的晶体结构……………………………………（297）
M　75种晶体学棒群……………………………………（299）
N　80种晶体学层群……………………………………（300）
O　31种二维二色点群…………………………………（303）
P　122种三维二色点群………………………………（305）
Q　36种三维二色布喇菲点阵…………………………（307）
R　1651种三维二色空间群……………………………（309）
主要参考文献……………………………………………（328）

1 引　　论

1.1 历 史 概 况

在开始研究晶体结构之前，首先要说明什么是晶体。从历史上说，人类对晶体的认识是从具有规则外形的天然矿物开始的。早在史前，人类就发现了各种有规则外形的天然矿物，其中包括石英（水晶）．冰和水晶十分相似，以致人们曾认为水晶和冰是同一种东西．“晶体”一词正是来源于希腊文的“冰”．可见，晶体这一名词是一个非常古老的名词。

随着时间的推移，被发现的晶体种类越来越多．对各种不同晶体的长期观察，人们发现每种晶体都有其特定的外形，经过研究，丹麦科学家斯丹诺（Steno）于1669年发现了晶面角守恒定律．他指出：晶体是从外表面长大的，各晶面平行向外发展，因而在生长过程中，各晶面大小虽然都在变化，但晶面间交角不变．同一物质的不同晶体，其晶面的大小、形状和个数可能不同，但相应的晶面间交角是相同的．例如，石英晶体可以有各种外形，如图1.1，但其中晶面间交角恒有 $a\wedge b=141°47'$，$b\wedge c=120°0'$，$a\wedge c=113°8'$．

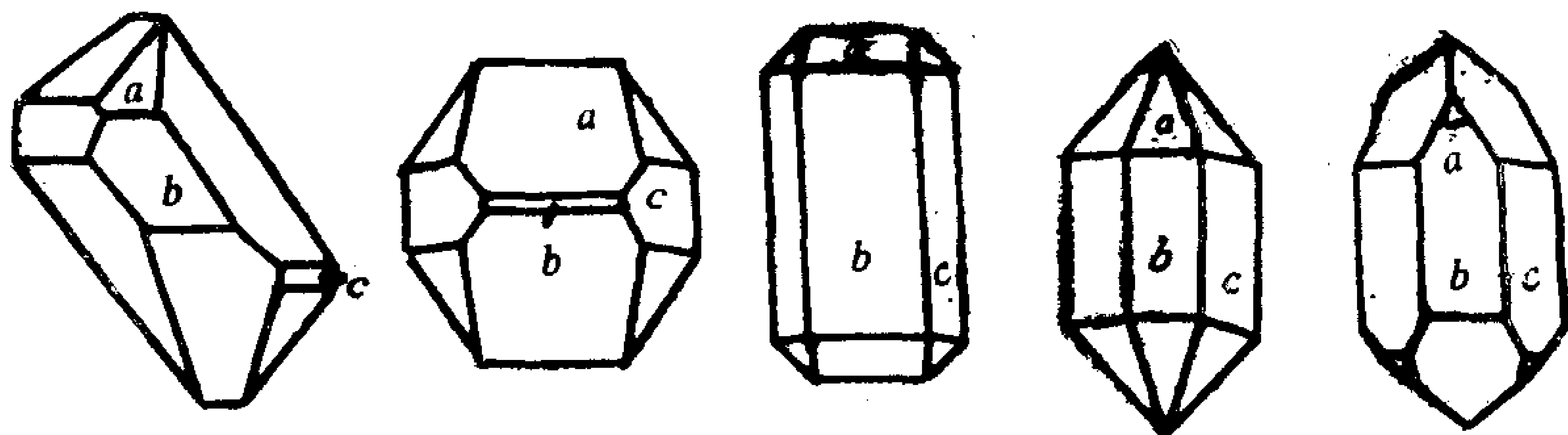


图 1.1　石英晶体的各种外形

晶体的规则外形是人们最早发现并加以研究的晶体特征之一，由此形成了早期的晶体学。晶面角守恒定律的发现，使人们得以从外形的测量来鉴别不同的矿物和晶体，从而大大推动了矿物学的发展。规则外形的研究取得如此重大的贡献，曾经使不少人有意无意地将"规则外形"视为晶体的定义，这当然是误解。实际上，规则外形并不是定义晶体的必要条件，有很多不具有规则外形的晶体，如常见的各种金属是由大量细微单晶体集合成的多晶体，不具有规则外形，有很多单晶体也不具有规则外形，如单晶硅等。

一次偶然的事件推动了晶体学的发展。斯丹诺的老师巴尔托林有一次不慎将一个大块冰洲石摔碎了，发现碎块也和大块晶体一样有相同的斜方六面体外形，由此发现了晶体的解理性，即晶体具有沿一定晶面碎裂的性质。这种解理性在许多晶体中也表现得很明显，例如食盐晶体，具有立方体外形，它的碎块也仍然具

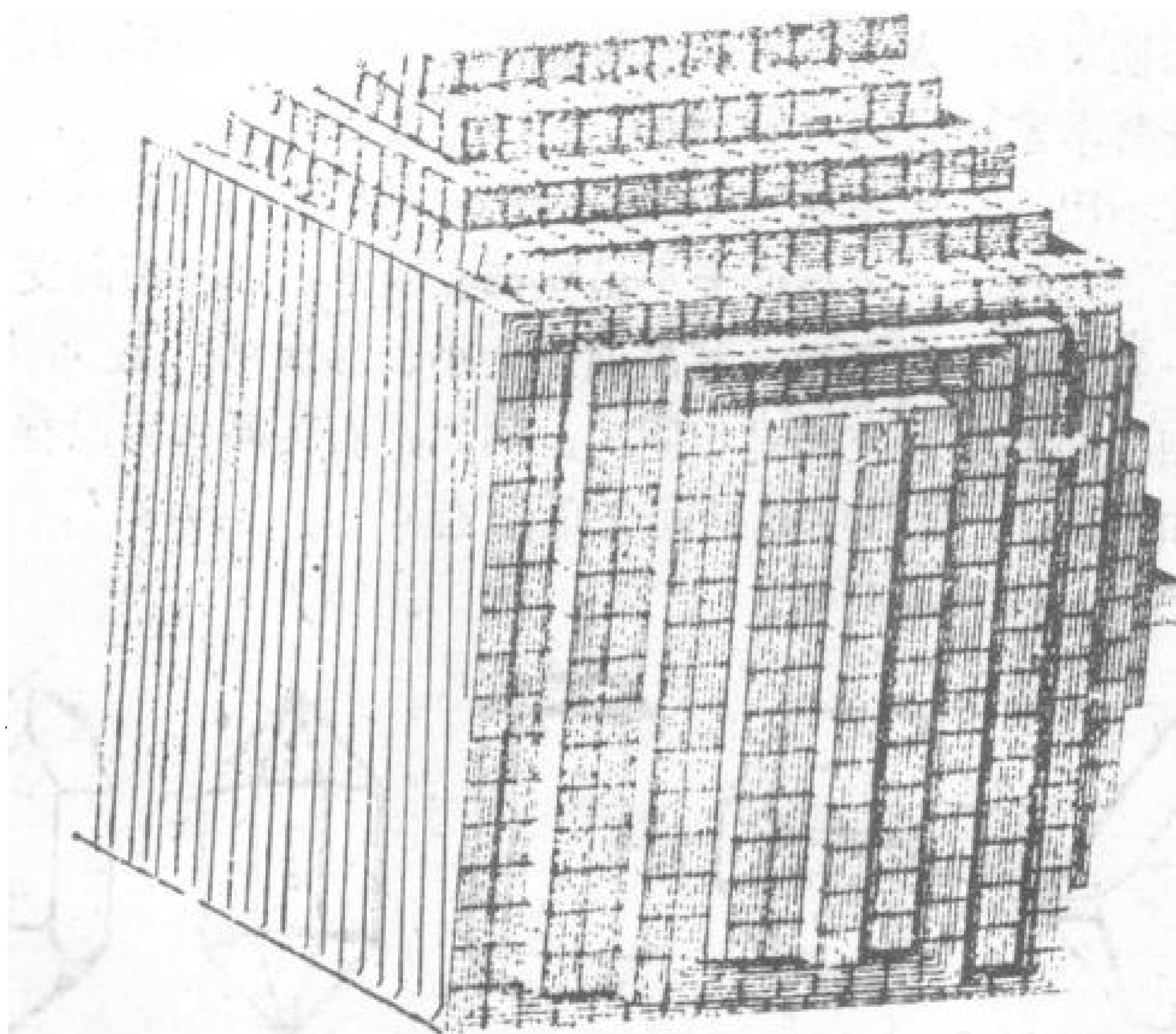


图 1.2　立方体晶胞砌成的大块晶体

有立方体外形．解理性是晶体的宏观特性之一．

人们依据对解理性的认识，对晶体的微观结构做了合理的揣想．1784年，法国科学家阿羽衣（Haüy）提出了著名的晶胞学说．他认为：每种晶体都有一个形状一定的最小的组成细胞，称为晶胞，大块晶体由晶胞密积堆砌而成．如图1.2所示是一个由立方体晶胞堆砌成大块晶体的例子．

阿羽衣晶胞学说的不足之处是没有说清楚晶胞的具体构成．不久，人们认识到所有物质均由原子组成，于是，法国科学家布喇菲（Bravais）于1855年提出空间点阵学说．他指出：在晶体内部，组成粒子（原子、分子或离子）排成规则的空间点阵，而晶胞是其中一个重复单元的体积．图1.3所示是食盐晶体内部 Cl^- 和 Na^+ 的排列，大球表示 Cl^-，小球表示 Na^+．下图是食盐晶体的一个晶胞．

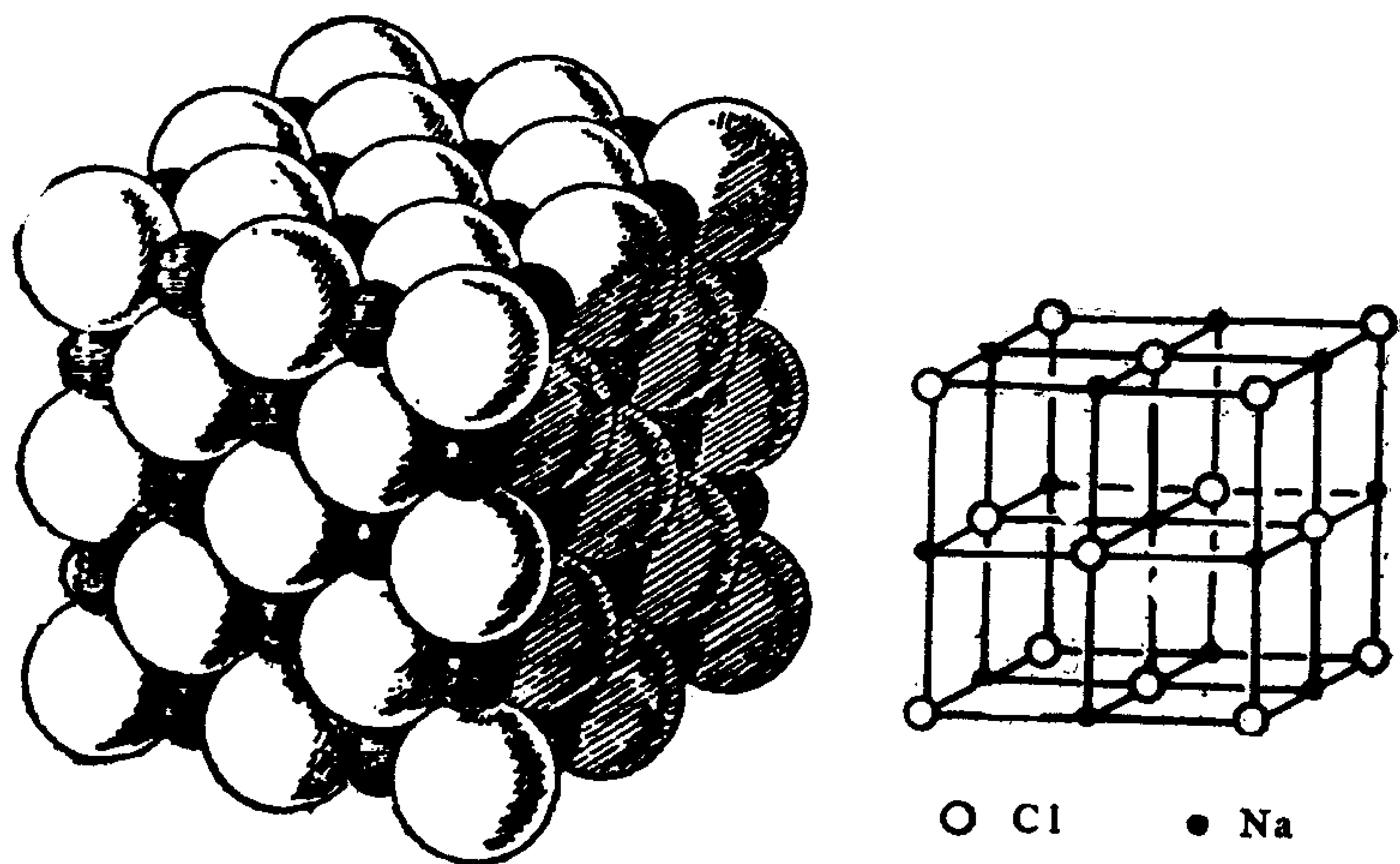


图 1.3　食盐晶体中离子的规则排列

随着科学技术的发展，空间点阵学说的正确性已经得到充分的实验证明．现在，先进的高分辨率电子显微镜已经能够直接看到某些晶体中的原子排列，例如图1.4所示是 Al_5Mn 合金膜的高分辨率晶格象．至此，晶体结构的细节可以说已经比较清楚了．

晶体在微观上的空间点阵结构是其平移对称性的表现，由此

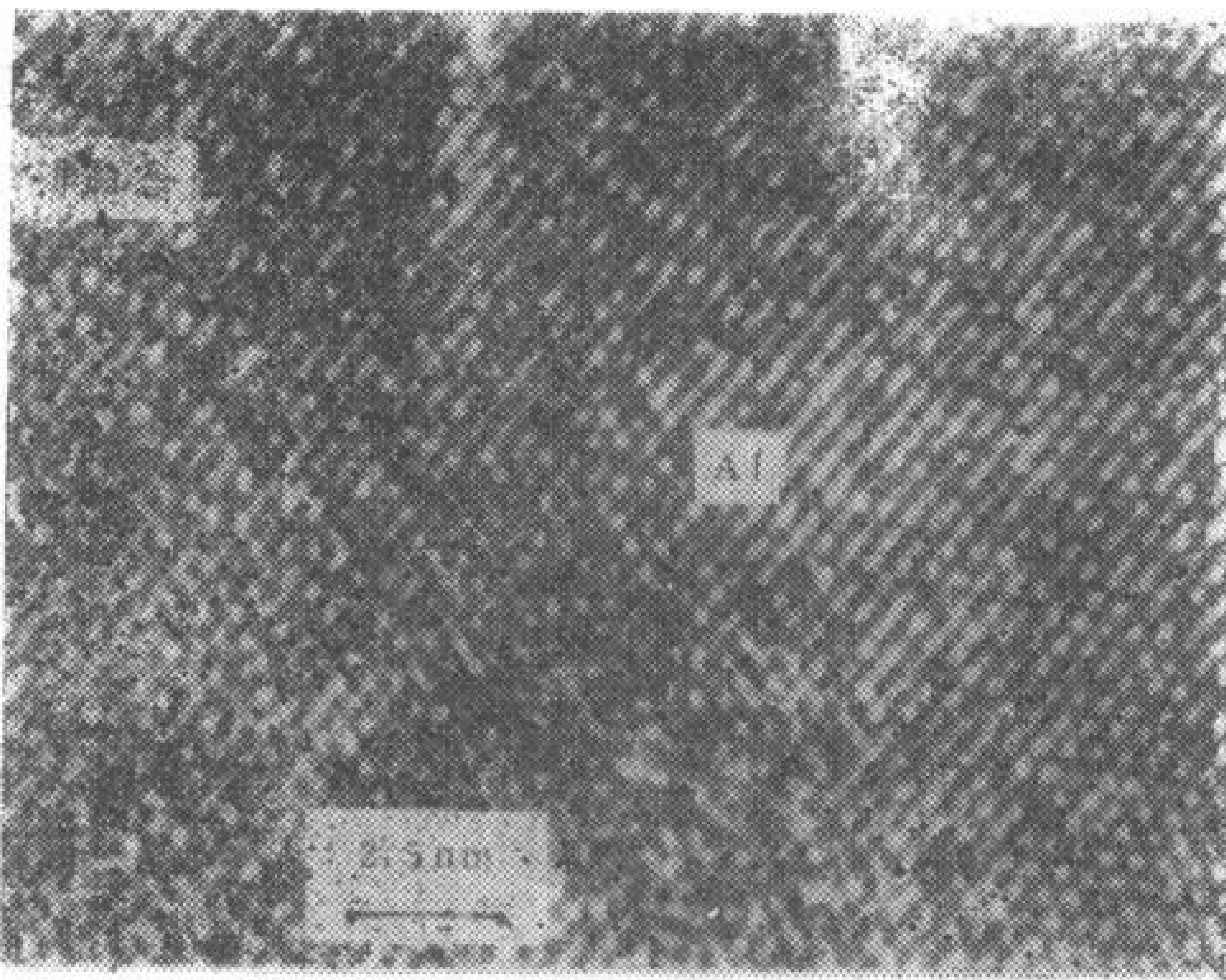


图 1.4　Al_5Mn 合金膜的高分辨率晶格象

（选自中国科学技术大学王元生的博士论文）

导出了14种平移群。当然，晶体结构并不仅只具有平移对称性，实际上，从研究晶体规则外形开始，人们就注意到它的旋转对称性。19世纪初叶，德国科学家外斯（Weiss）用实验方法总结出晶体对称定律，指出晶体只有1，2，3，4，6五种旋转对称轴。实际上，晶体对称定律可以由空间点阵结构给出证明，它是空间点阵的必然结果。1869年，俄国科学家加多林（Гадолин）用严格的数学方法证明了晶体多面体外形的对称性有32种，称为32种对称型。从对称群的角度看，32种对称型也就是由点对称操作相互组合而成的32种点群，这些是不含平移操作的对称群。

晶体结构的对称性既有点操作也有平移操作，能全面反应晶体结构对称性的是空间群。1885—1890年，俄国科学家费多罗夫（Фёдоров）以俄文发表了他的230种空间群的推导工作。1891年，德国科学家熊夫利（Schönflies）也导出了230种空间群。他们各自独立进行推导，方法不同，但结果完全相同。至

此，在19世纪末叶，晶体结构的对称性理论已基本完成。不过，晶体结构的实验研究是在1912年劳厄（Laue）完成X射线衍射实验及导出著名的劳厄方程之后才开始的。实验研究证实了理论的正确性，进一步推动了理论的深入发展。

我们一般地将发展到空间群的理论称为经典的晶体对称群理论，而将之后的进一步发展称为非经典的晶体对称群理论。非经典的晶体对称群理论主要内容是关于色群的研究。对于实际晶体，如果考虑它的某些物理性质，则不仅有空间位置的对称，而且有物理性质的对称。例如磁极的南北，电荷的正负，自旋的上下等，这些相反态可用反对称操作联系。这种反对称操作通常用黑白二色描述，所以又称为二色对称。在性质相反的两态之间，还有一种中性态，常用灰色表示，它可视为黑白二色的混合。考虑这些色对称操作，发展出一套色群理论。色群也称为苏布尼可夫（Шубников）群。

此外，近年来发现的一些具有5次对称性的材料引起了人们的研究兴趣。这种5次对称性是违反晶体对称性定律的，它不具

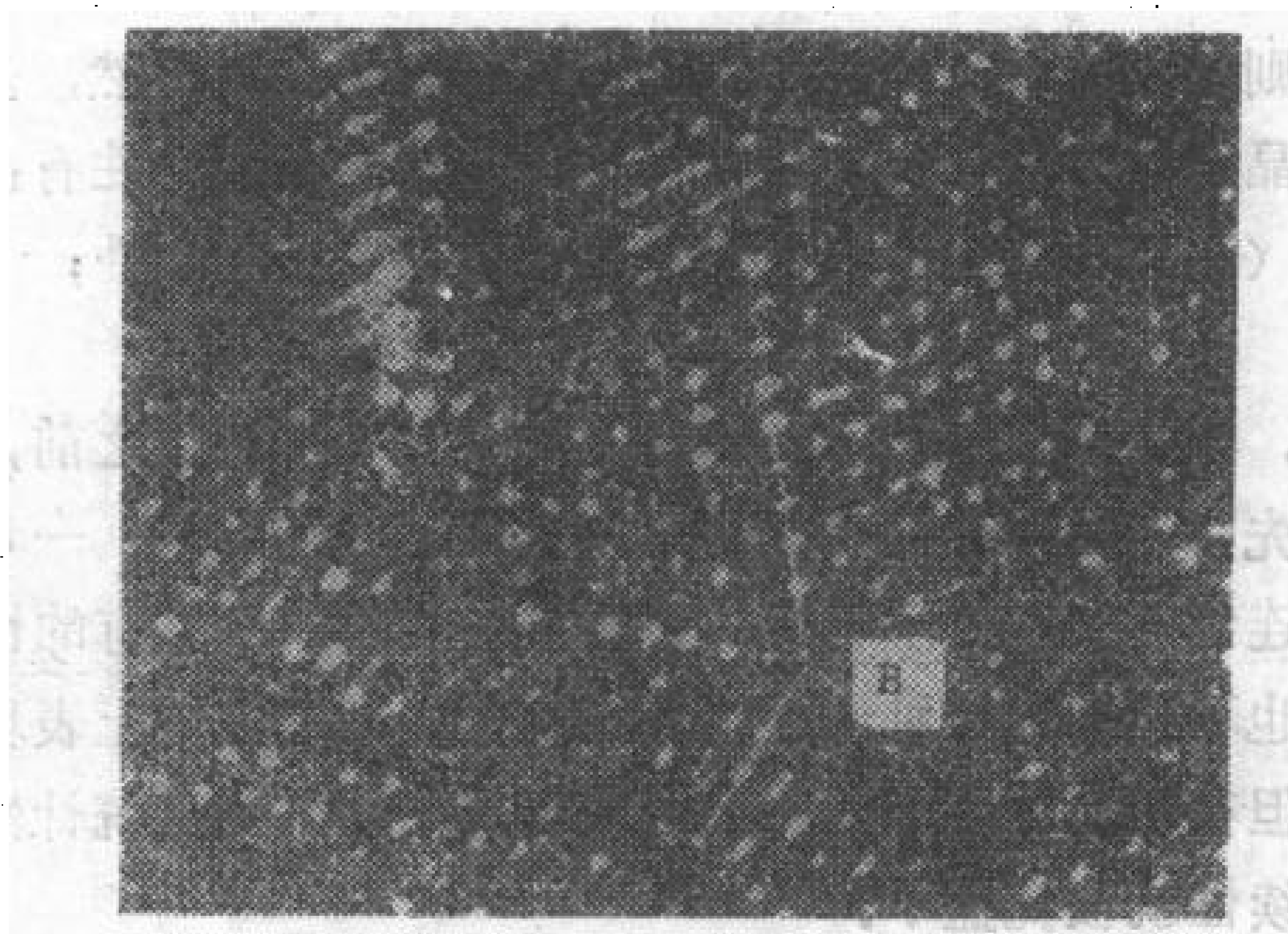


图 1.5　硅晶体的高分辨率晶格象，B点为5次孪晶
（选自中国科学技术大学王元生博士论文）

有完全的平移对称性。这种特殊的材料称为准晶。图 1.5 所示是硅晶体的晶格象，其中B点有 5 次对称性。

1.2 晶体的主要特征

由前节所述，当空间点阵学说被提出并得到实验证明之后，人们对晶体的本质有了比较明确的认识，即晶体是其中粒子（原子、离子、离子团或分子）在空间呈周期性有规则排列的固体。

在自然界中，各种元素和它们的化合物，通常表现为三种宏观形态，即固态、液态和气态，具有这三种形态的物体，依次称为固体、液体和气体。对于固态物体，又可分为晶态和非晶态两大类，依次称为晶体和非晶体。事实上，大多数元素和化合物在通常情况下都具有固体状态，而且多数是晶体。

晶体可以是天然形成的，也可以是人工培育的。现在，不仅自然界绝大多数天然晶体都可以人工培育出来，而且能培育出许多自然界设有的晶体。

晶体在宏观上表现出各种特性。如果这些性质仅仅是与其内部粒子规则排列有关的，则称为晶体的基本特性。显然，基本特性是各种晶体共有的性质。概括而言，晶体的基本特性有：(1) 自范性；（2）均一性；（3）对称性；（4）异向性；（5）稳定性。

不过，在具体讨论晶体在宏观上的各种基本特性之前，我们还必须首先指出晶体在微观上的不连续性。我们知道，一切物体都是由不连续的微观粒子构成的。这是一切物体所共有的性质，当然晶体也不例外。这种不连续性在晶体的微观性质上表现得极为明显，但在宏观性质上，由于宏观观察的结果带有统计性质，这种不连续性就被掩盖了。

下面，我们来介绍晶体的各种基本特性。

（1）自范性　自范性也称自限性。这是晶体具有自发地形

成封闭的几何多面体外形，并以此为其占有空间范围的性质。由于自范性，晶体的外表是由晶面、晶棱和顶角等几何要素所构成，与周围的介质分开。自范性是人们最早认识的晶体的基本特性，并据此提出早期的关于晶体的定义。实际上，自范性是晶体内部粒子规则排列的反映。晶体的形成过程，实际上是微观粒子规则排列和堆积的过程，因而它的最外层总是表现为一定的晶面、晶棱和顶角，形成封闭的多面体。当然，我们同时也要指出，由于外部条件的限制，晶体的规则多面体外形可能表现不出来或表现得不充分，但是，只要外部条件合适，它还是会转变为规则多面体外形的。因此，就本质而言，晶体的自范性是没有例外的。

（2）均一性　这是指晶体在它的各个不同部位上表现出具有相同性质的特征。由于晶体内部粒子具有周期性规则排列，因而在晶体的各个不同部位取出相同的足够大的体积，其中粒子性质和排列方式应该是可以相互重复的，从而由此决定的各项宏观性质也应该是相同的。这就是晶体的均一性。应当指出，非晶体、液体和气体也有由统计平均而来的均一性，但这同晶体的均一性有本质上的不同。

（3）异向性　这是因观测方向不同晶体性质有所差异的性质。晶体内部粒子沿不同方向看有不同的排列情况，例如粒子间距离不相同，从而导致在不同方向上表现出不同的宏观性质。所以，异向性也是晶体内部粒子规则排列的反映。非晶体、液体和气体，在方向上是各向同性的，当然那也是统计的结果。

（4）对称性　晶体的各向异性并不排除在某些特定方向上可以具有异向同性，这种相同的性质在不同方向或位置上有规律地重复出现的现象称为对称性。显然，这也是晶体内部粒子规则排列的结果。

应当强调指出，晶体不仅具有方向上的旋转对称性，而且具有微观上的平移对称性。空间点阵就是平移对称性的几何描述，即是说，晶体内部粒子的周期性规则排列就是空间位置上的对称

性。因此，晶体的对称性，包括方向上的旋转对称性和位置上的平移对称性，比上述三种性质具有更深一步的本质意义。从某种意义上说，自范性、均一性和异向性都是晶体对称性的反映。

另一方面，我们也还要提出，抽象概念上的球形对称是方向上的最高对称性，而晶体由于内部粒子的规则排列具有异向性，所以晶体不具有这种球形对称的最高对称性，这称为对称性破缺。某些晶体的某些性质可能表现为球形对称，即各向同性，但那不是晶体的本质性质。或者只对于某种特定性质，或者是统计的效果。

（5）稳定性　晶体内部粒子的规则排列，从物理上说，是粒子间互作用引力和斥力达到平衡的结果。在相同的热力学条件下，对于化学成分相同但物相不同的物体来说，晶体的内能是最小的。在这种情况下，无论使粒子间距离增大或减小，都将导致内能的增加。相反地，如果使非晶体、液体或气体中的粒子趋向规则排列，则将释放能量，使内能趋于减小。所以，相对而言，晶体是稳定状态，即晶体具有稳定性。一般说来，非晶体都具有自发地转变为晶体的趋势，而晶体则不具有自发地转变为非晶体的趋势。

稳定性的表现之一是所有晶体都有确定的熔点。当晶体被加热时，由外界传入晶体的热能使粒子振动能增加，当振动能大到足以克服粒子间互作用能时，粒子间的平衡状态被破坏，于是晶体熔解。由于晶体内部粒子的规则排列，每个粒子与其周围粒子间互作用能都是相同的，所以晶体表现为有一定的熔点。

以上是晶体在宏观上的一些主要特性。这些特性的根本原因在于微观上的规则排列。晶体在微观上具有空间点阵结构，延伸到整个晶体，这叫长程有序，而非晶体中只有某种近程配位，这叫短程有序或近程有序。晶体和非晶体在微观结构上的区别就在于是否具有长程有序。图1.6所示是晶体和非晶体微观结构差异的示意图。

最后，需要说明，以上所说的晶体都是就理想的单晶体而

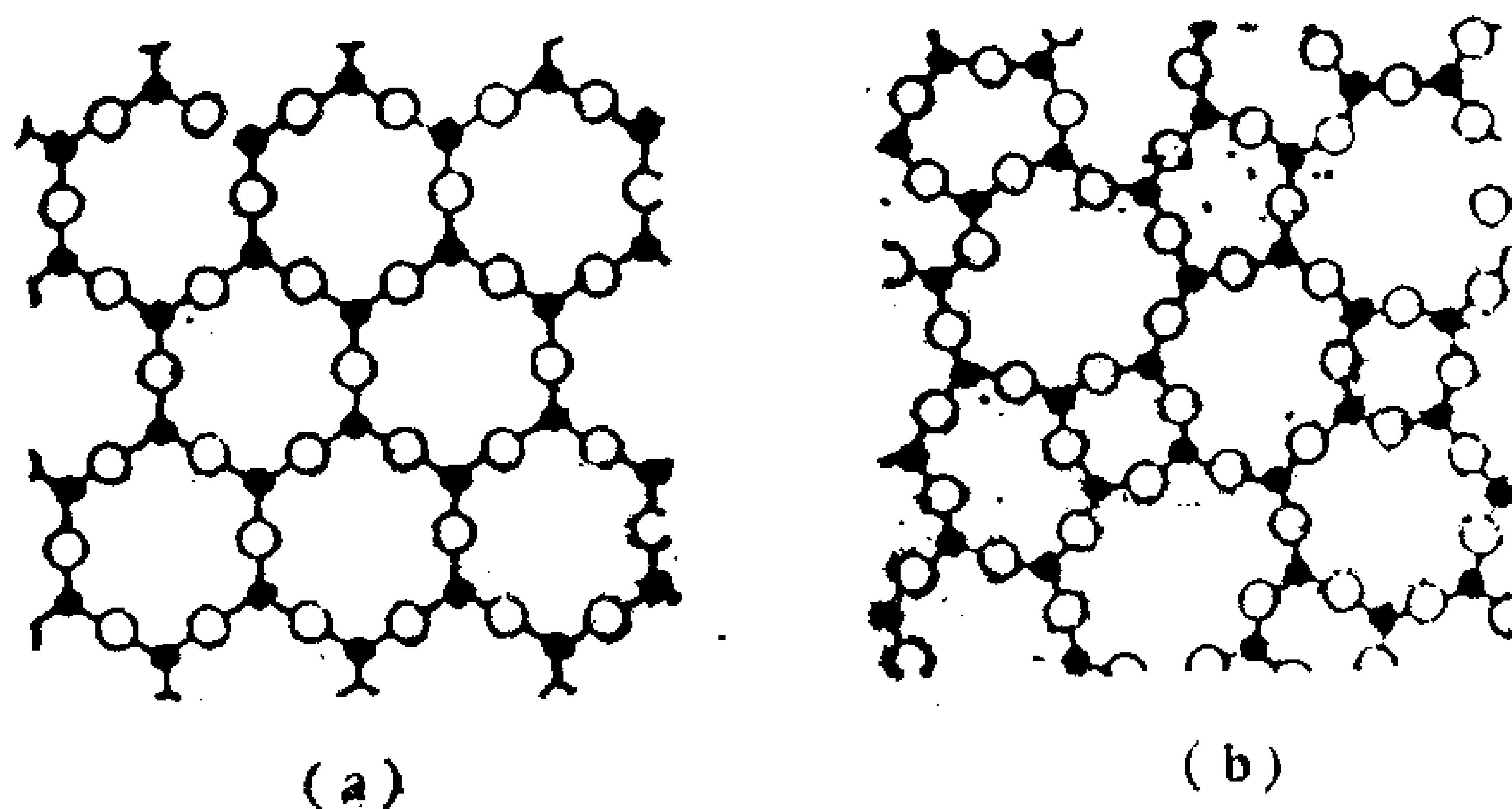


图 1.6 晶体(a)和非晶体(b)微观结构的差异

言。实际上，常见的很多晶体是以多晶体形式出现，其中含有大量取向不同的晶粒，于是，晶体的各向异性特征就被掩盖了，反而表现出各向同性的性质来，这称为准各向同性。其次，晶体中所有粒子并不是静止不动的，所有粒子都在作激烈的热振动。一般说来，每个粒子的热振动围绕一个中心位置进行，因而按时间平均，可以认为粒子的位置就是热振动中心位置，其中只有极少数粒子热振动能量较大，以致脱离平衡位置，形成各种热缺陷。再次，晶体中不可避免地含有各种杂质原子。这些情况对晶体结构的完整性都是一种干扰和破坏。不过，总的说来，晶体结构的规则性是晶体的本质属性。在本书中，我们讨论的对象是理想晶体，不考虑其它干扰因素。

2 空 间 点 阵

2.1 空 间 点 阵

晶体是其中粒子（原子、离子、离子团或分子）在空间呈周期性排列的固体。为了解此种周期排列的几何特性，我们先看一个二维的例子。图 2.1 所示是硼酸晶体结构中的一层，黑点代表硼原分，圆圈代表氧原子，两个相邻氧原子联线上有一个氢原子（图中未画出）。由于原子之间距离是 10^{-8}cm 的数量级，远远小于晶体的宏观尺寸，所以从微观上看，完全可以看作是一个无限延伸的二维周期图形。

现在，我们在图上任意选取一点 A，例如选某一个六方形的中心点，作为初始点。那么，在图上可以找到许许多多和 A 点性质完全相同的点，这些点是所有其它六方形的中心点，称为 A 点

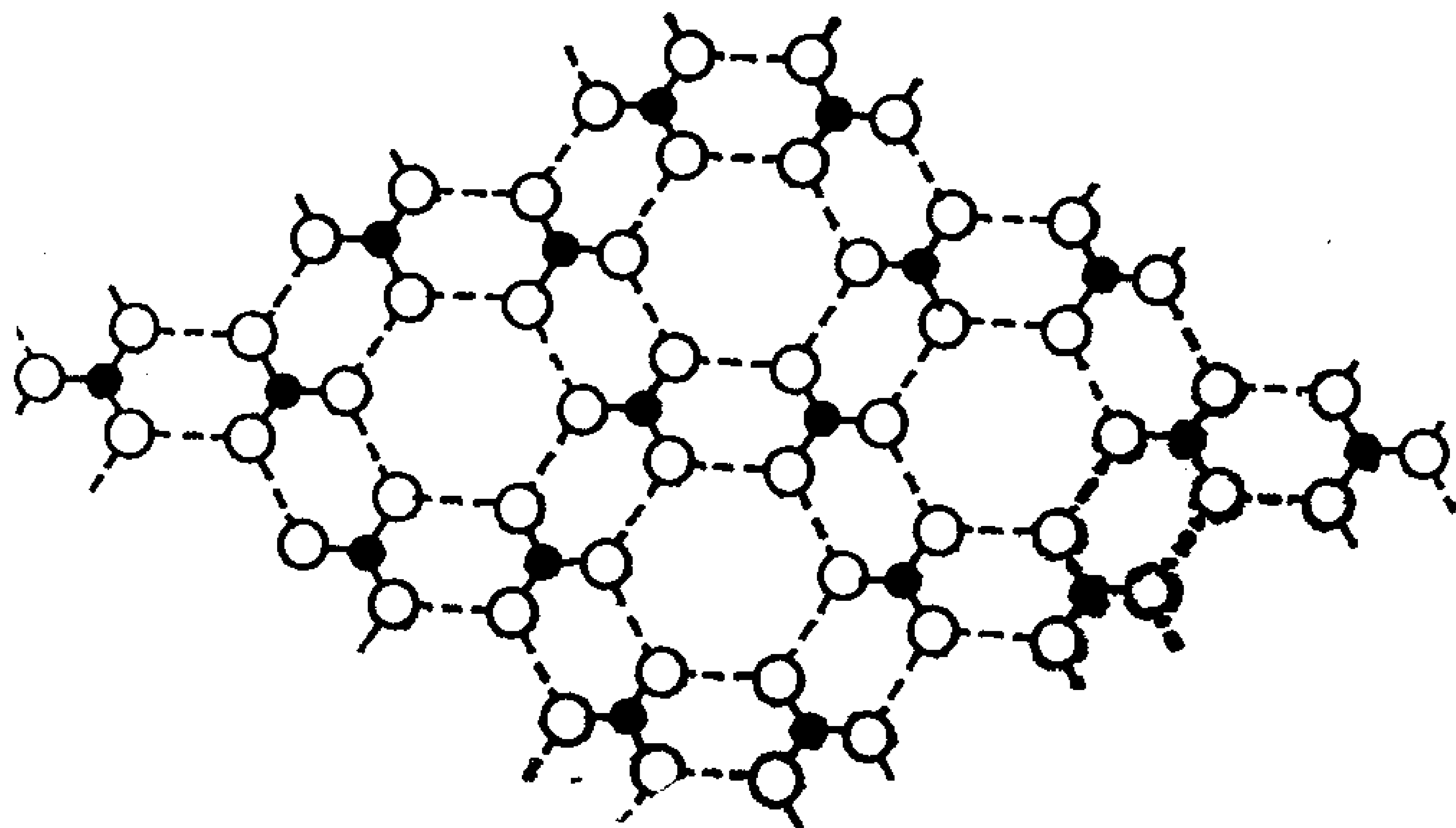


图 2.1 硼酸 $B(OH)_3$ 结构中的一层

的等同点。于是，我们得到一个以 A 点为初始点的等同点系。注

意，这里所说的性质相同，是指的物理，化学和几何的性质完全相同。不难看出，等同点系中等同点的分布表现出一定的周期性。

为了突出这种周期性，我们把这些等同点在另一张纸上画出，点之间距离和取向完全保持原样。于是，我们得到一个只有数学意义的点所排成的平面点阵，如图 2.2 所示。我们称平面点阵

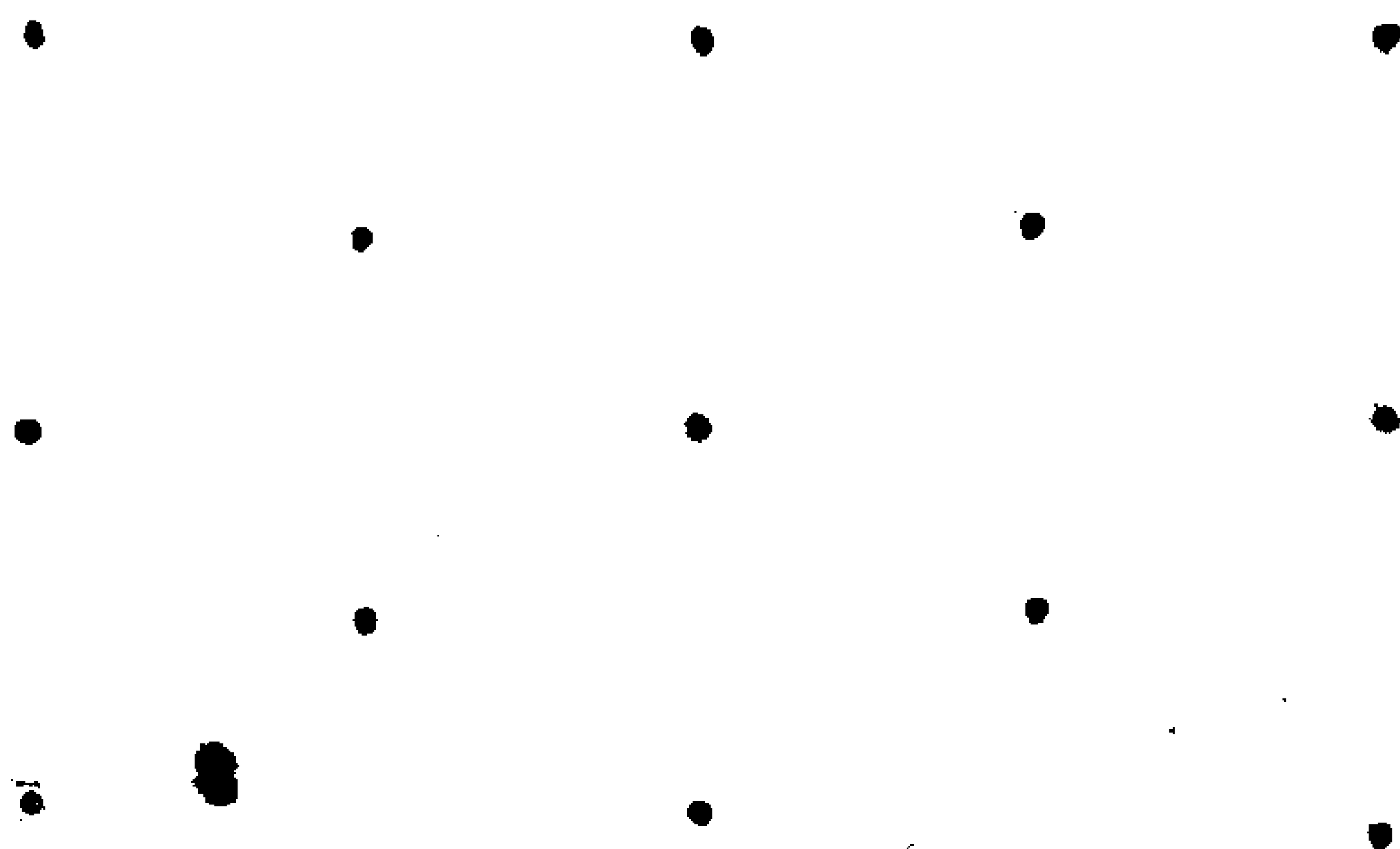


图 2.2 由图 2,1 抽象出的平面点阵

中的点为阵点。等同点系和平面点阵的区别在于：前者是一定的物理、化学和几何环境的代表点，而后者只有数学意义，是由前者经过数学抽象脱离了物理实体的几何图形。

如果我们在图 2.1 中另外取一个 B 点为初始点，B 点和 A 点有不同的物理、化学和几何环境，那么也能在图中找到许许多多和 B 点性质相同的点，组成一个以 B 点为初始点的等同点系。然后，将这个等同点系在另一张纸上画出来，仍然得到图 2.2 所示的平面点阵。

这里我们看到，尽管 A 点的等同点系和 B 点的等同点系代表着不同的物理含意，但由它们各自抽象出来的平面点阵是完全相同的。就是说，平面点阵是一个纯数学的几何图形，与等同点系初始点所取位置无关。平面点阵是突出地表现晶体结构周期性的图形。

将以上讨论推广到三维晶体结构，我们同样可以从其中任意选取一个初始点，由此出发找到一个等同点系，然后抽象出一个纯数学的空间点阵。与二维的平面点阵一样，空间点阵是三维晶体结构周期性的具体表现。

2.2 初基矢量和初基晶胞

现在，我们来讨论空间点阵的几何性质。为了简单，先看二维的平面点阵。设图 2.3 所示是某种晶体的平面点阵，取其中某一个阵点为坐标原点，取从原点到最近两个阵点的不共线的矢量为$\boldsymbol{a}_1$，$\boldsymbol{a}_2$，于是，从原点到任意一个阵点的矢量可表为

$$\boldsymbol{R}_l = l_1\boldsymbol{a}_1 + l_2\boldsymbol{a}_2, \tag{2.1}$$

式中，l_1，l_2 为整数。我们将$\boldsymbol{a}_1$，$\boldsymbol{a}_2$ 称为初基矢量，简称基矢；将以 $\boldsymbol{a}_1$，$\boldsymbol{a}_2$ 为单位矢组成的坐标系称为基矢坐标系；将 $\boldsymbol{R}_l$ 称为阵点矢量；将l_1 和 l_2 称为阵点指数，表为[[l_1l_2]]或简化为 l_1l_2。如指数中出现负值，则将负号标在顶上，例如第一指数为 $-l_1$ 时，则阵点指数表为[[$\bar{l}_1l_2$]]或 $\bar{l}_1l_2$。

通常，用一些直线将阵点联接起来，如图中虚线所示。于是

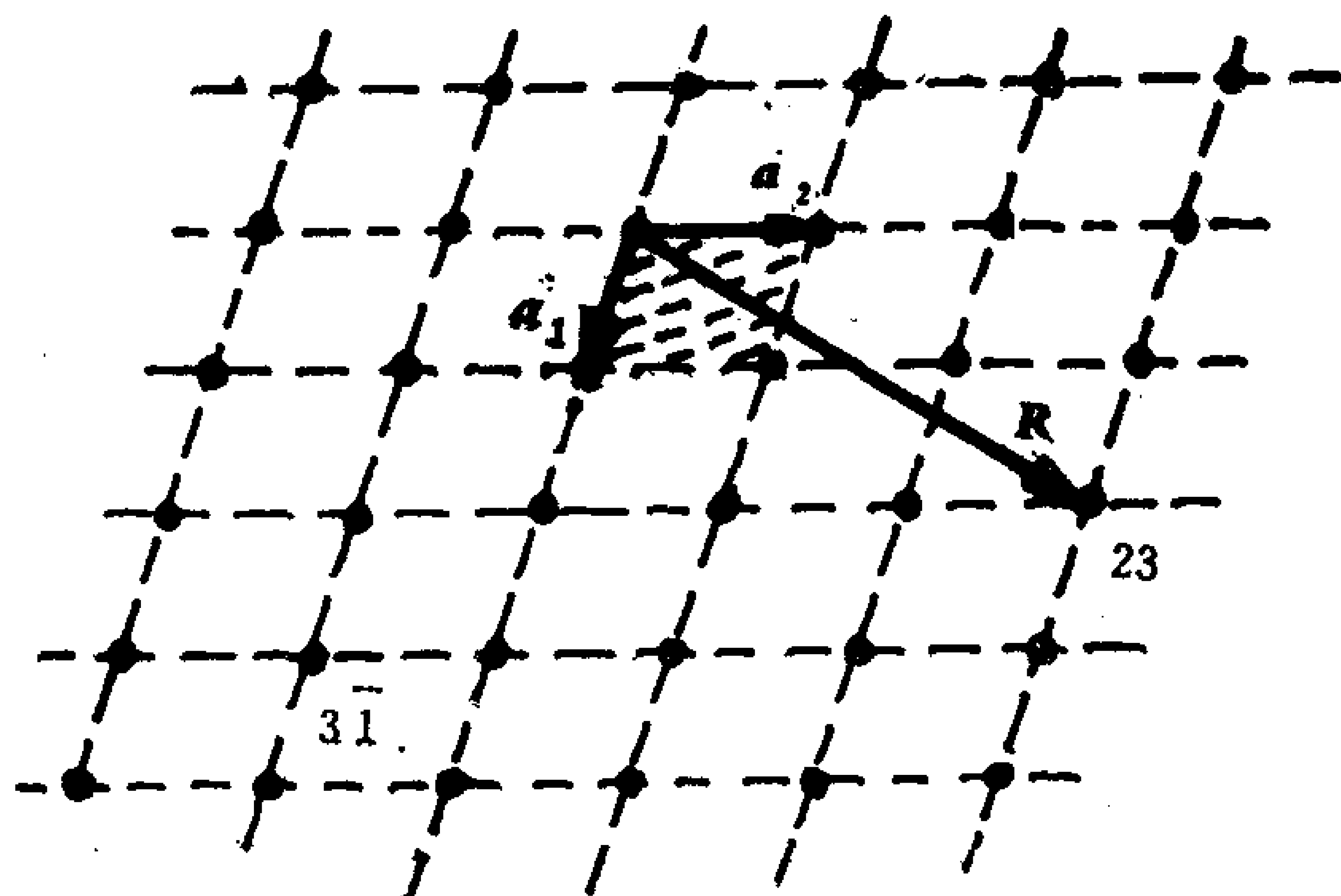


图 2.3 平面点阵中的初基矢量和初基晶胞

平面点阵变成平面格子，称为平面晶格。此时，每一个阵点都是平面格子中直线的交点，称为格点。因此，阵点也称为格点，阵点矢量也称为格点矢量，简称格矢，阵点指数也称为格点指数。

图中绘出了一个 $\boldsymbol{R}=2\boldsymbol{a}_1+3\boldsymbol{a}_2$ 的格矢，箭头端点的格点指数即为 [[23]]．其它依此类推。

以初基矢量 $\boldsymbol{a}_1$，$\boldsymbol{a}_2$ 及其平行线为边围成的平行四边形称为初基晶胞，如图中斜虚线部分所示。可以看出，初基晶胞是平面晶格中的一个重复单元，整个平面晶格可以由它平移密排而成。

实际上，初基晶胞只是重复单元的一种形式。原则上说，凡是经过平移密排而能得到整个平面点阵的图形都可以取为重复单元，称为晶胞。图 2.4 所示是平面点阵中几种平行四边形形式的晶胞，它们的面积有大有小。晶胞的边线甚至也可以不是直线，不过最常用的是以格点为顶点的平行四边形晶胞。图中最上一排

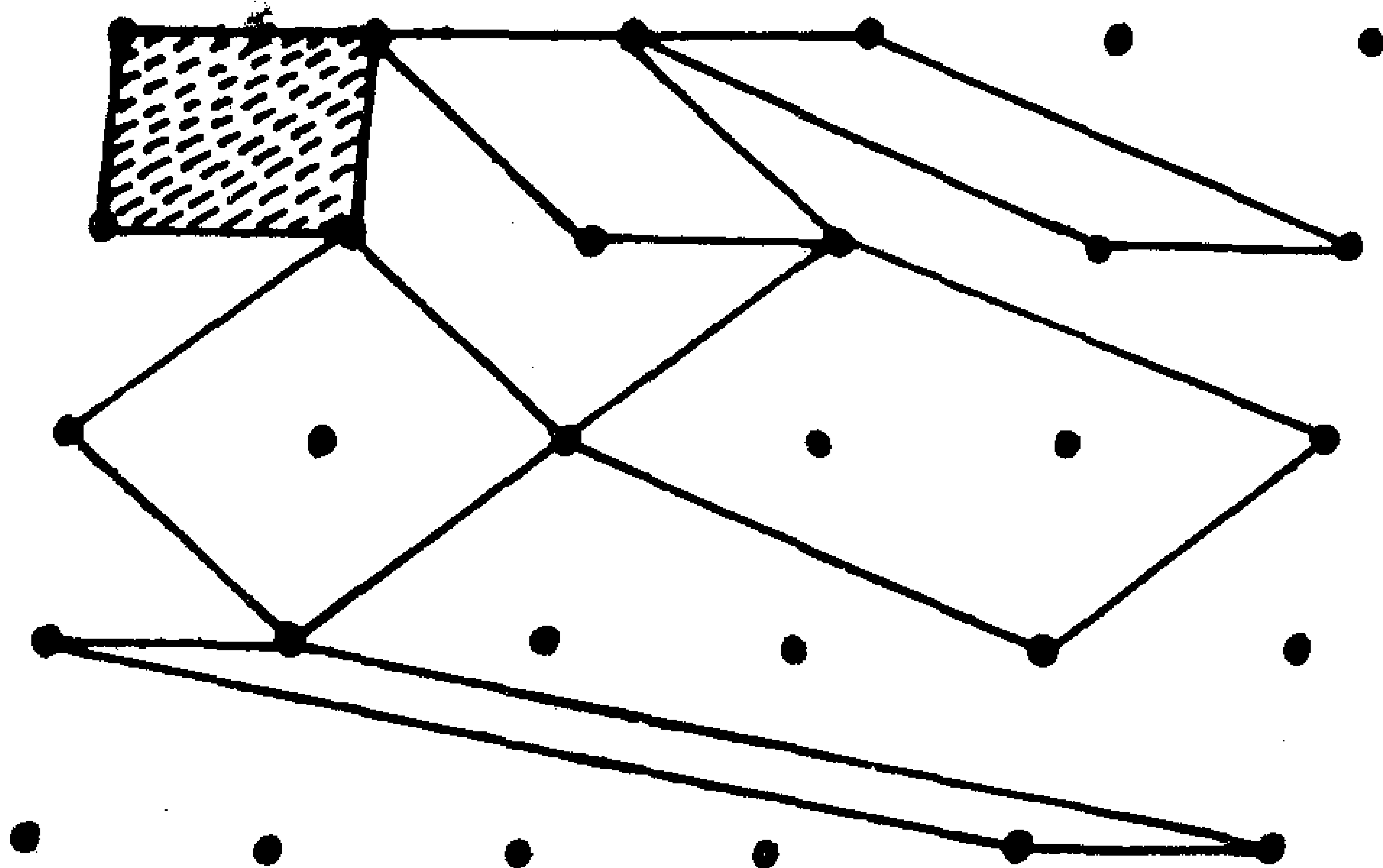


图 2.4 平面点阵中几种平行四边形晶胞

和最下一排的晶胞都是面积最小的，它们都是广义的初基晶胞，而中间一排面积较大的晶胞则称为非初基晶胞。不过，通常选用的初基晶胞是左上角的一种，它的基矢是最短的格矢。在本书中所说到的初基晶胞都指的是这种以最短格矢为基矢的初基晶胞。这里需要指出，从广义上说，每种晶胞（包括初基晶胞和非初

基晶胞）的棱边矢量都可以称为基矢，因而，晶胞有多种选取方法，对应的基矢也有多种。不过，在本书中我们只将对应于初基晶胞的一组最短格矢称为基矢。

初基晶胞是面积最小的晶胞，每个初基晶胞对应于一个格点，或者说，它只含有一个格点。这是初基晶胞所具有的区别于其它晶胞的一个重要特征。

以上关于二维平面点阵的讨论很容易推广到三维空间点阵。图 2.5 所示是空间点阵，其中基矢为 $\boldsymbol{a}_1$，$\boldsymbol{a}_2$，$\boldsymbol{a}_3$（不共面）；某一格点的格矢为

$$\boldsymbol{R}_l = l_1\boldsymbol{a}_1 + l_2\boldsymbol{a}_2 + l_3\boldsymbol{a}_3, \qquad (2.2)$$

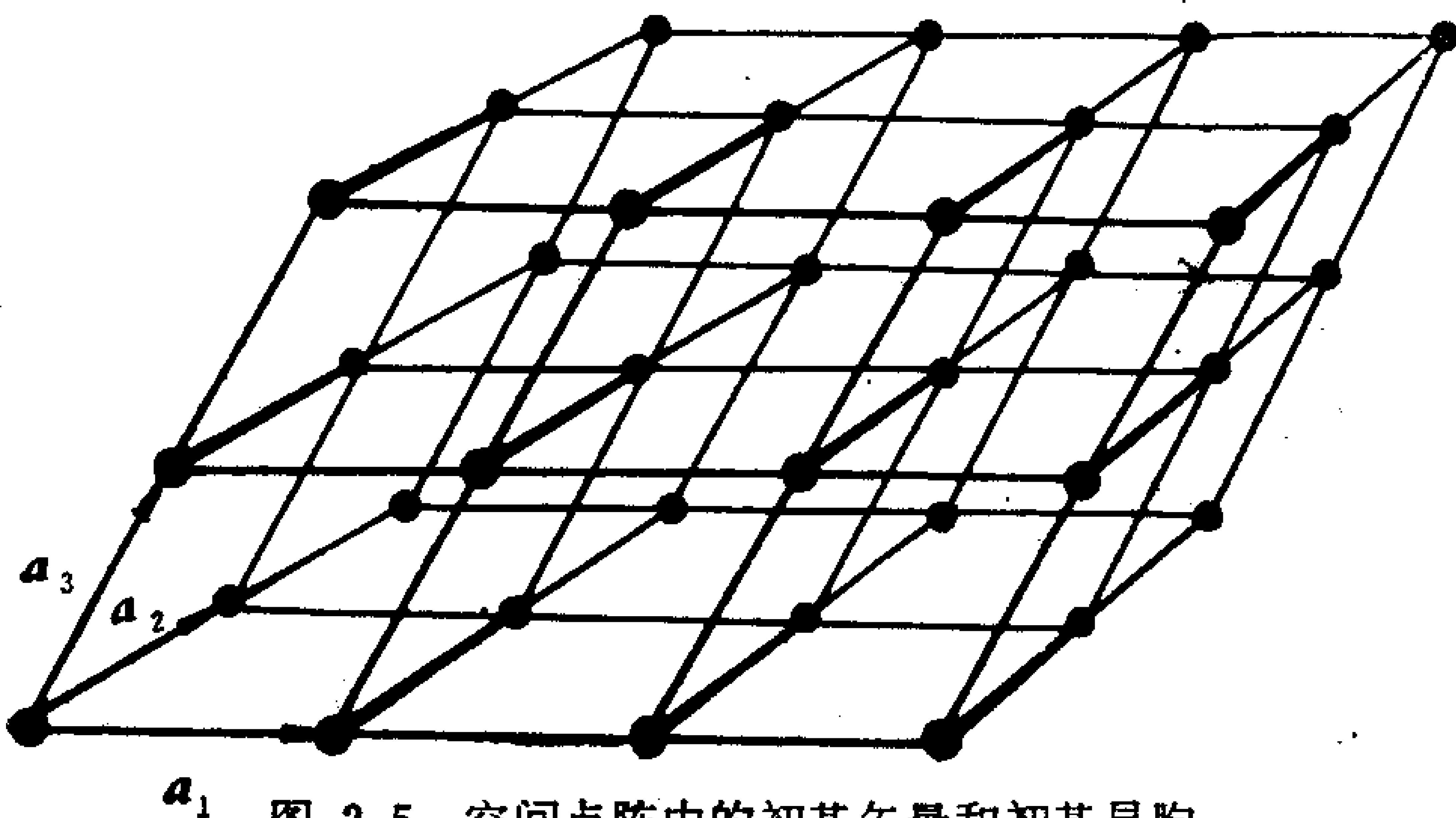


图 2.5 空间点阵中的初基矢量和初基晶胞

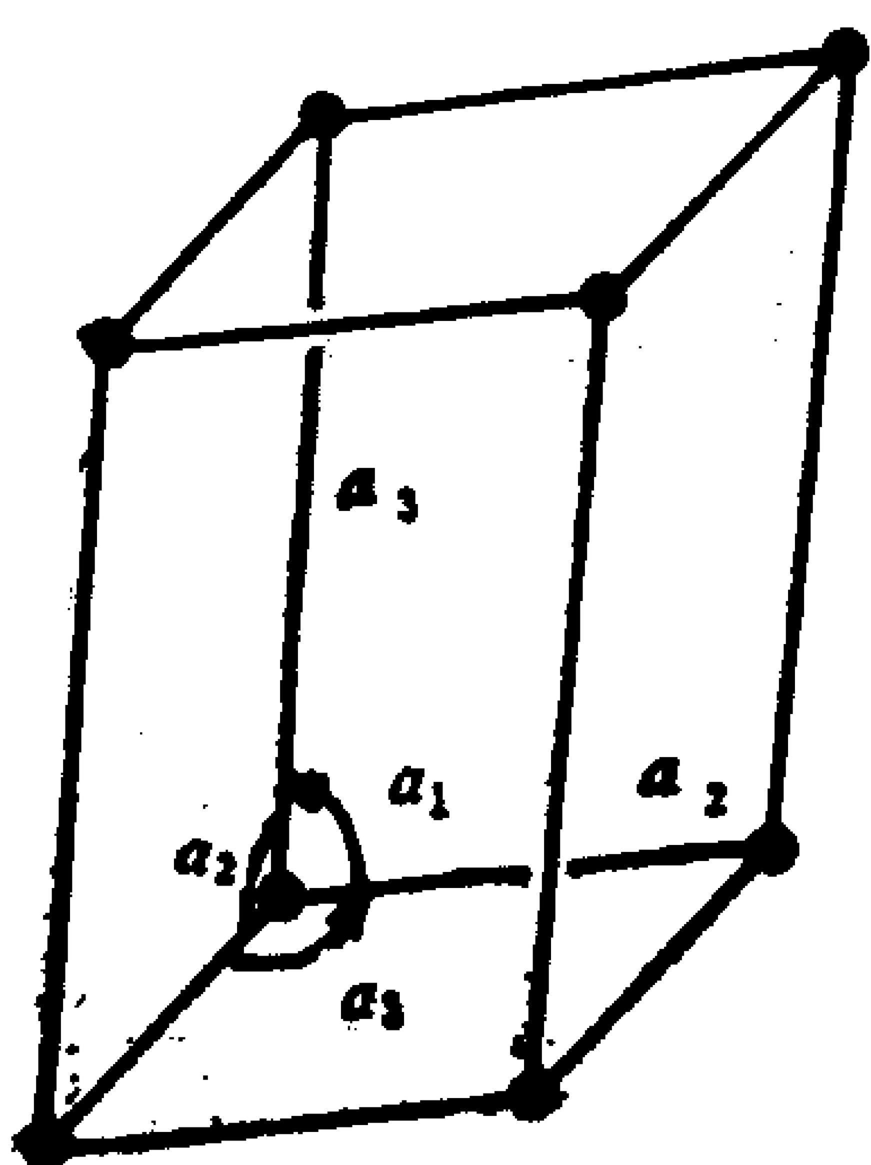


图 2.6 初基晶胞参量

式中 l_1，l_2，l_3 为整数；格矢 $\boldsymbol{R}_l$ 端点处格点的格点指数表为 $[[l_1 l_2 l_3]]$ 或 $l_1 l_2 l_3$。以基矢 $\boldsymbol{a}_1$，$\boldsymbol{a}_2$，$\boldsymbol{a}_3$ 及其平行线为边围成的平行六面体是此时的初基晶胞，它是只含有一个格点的体积最小的晶胞。

组成初基晶胞的基矢长度 a_1，a_2，a_3 和其间的交角 α_1，α_2，α_3 称为初基晶胞参量，其相对关系如图 2.6 所示。初基晶胞参量若为已知，

则空间点阵完全确定。

由基矢很容易求得初基晶胞的体积为

$$V_p = |\boldsymbol{a}_1 \cdot \boldsymbol{a}_2 \times \boldsymbol{a}_3|.$$

2.3 线指数和面指数

在空间点阵中，通过一列格点的直线称为格点直线。由于周期性，任意一条格点直线都有无数条与其平行的格点直线，组成格点直线族。为了表示格点直线族的方向特点，通常用一组互质整数进行描述，称为格点直线族指数，简称线指数。

线指数定义 取格点直线族中的任意一条，再取这条直线上任意两个格点 $m_1m_2m_3$ 和 $n_1n_2n_3$，对其格点指数之差进行互质整数化，即，使 $(m_1-n_1):(m_2-n_2):(m_3-n_3)=u_1:u_2:u_3$，此处 u_1，u_2，u_3 为互质整数，则定义 u_1，u_2，u_3 为该格点直线族的线指数，用方括弧表示为 $[u_1u_2u_3]$。

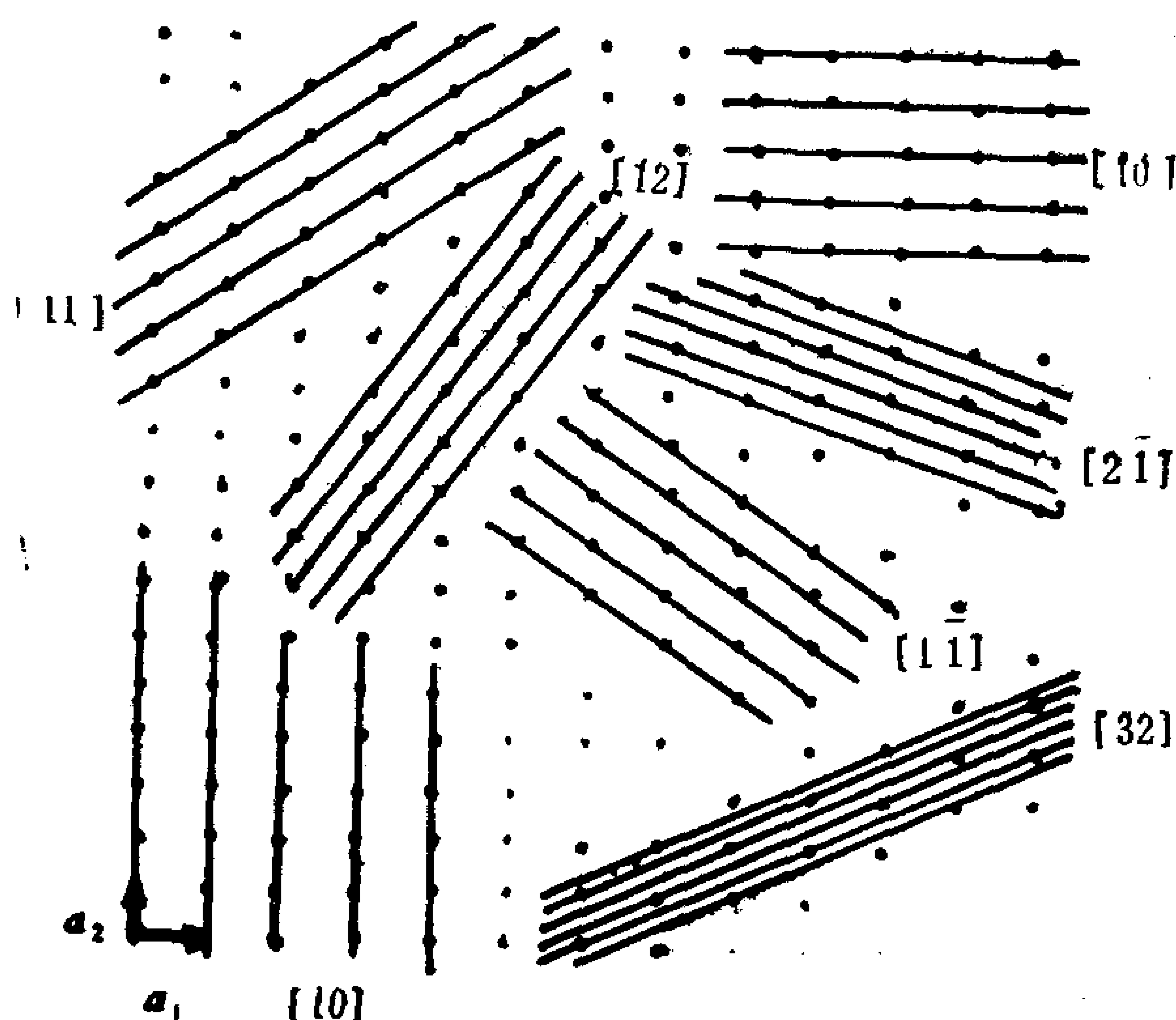


图 2.7 格点平面上一些格点直线族的线指数

显然，在确定某个格点直线族的线指数时，取其中通过原点的一条直线较为方便。这时，对这条直线上除原点外的任意一个格点的指数进行互质整数化即得线指数。

图 2.7 所示是平面点阵中若干格点直线族及其线指数。图 2.8 所示是空间格子中若干格点直线的线指数。

需要指出，线指数有时也被称为方向指数，不过严格说来，线指数和方向指数是有区别的。每一组格点直线族都有正反两个方向，因而有两个方向指数。例如线指数为$[u_1u_2u_3]$的格点直线族，其正反两个方向的指数为$[u_1u_2u_3]$和$[\bar{u}_1\bar{u}_2\bar{u}_3]$。有些晶体在某些方向上，正反两个方向具有不同的性质，于是用不同的方向指数就成为必要的了。

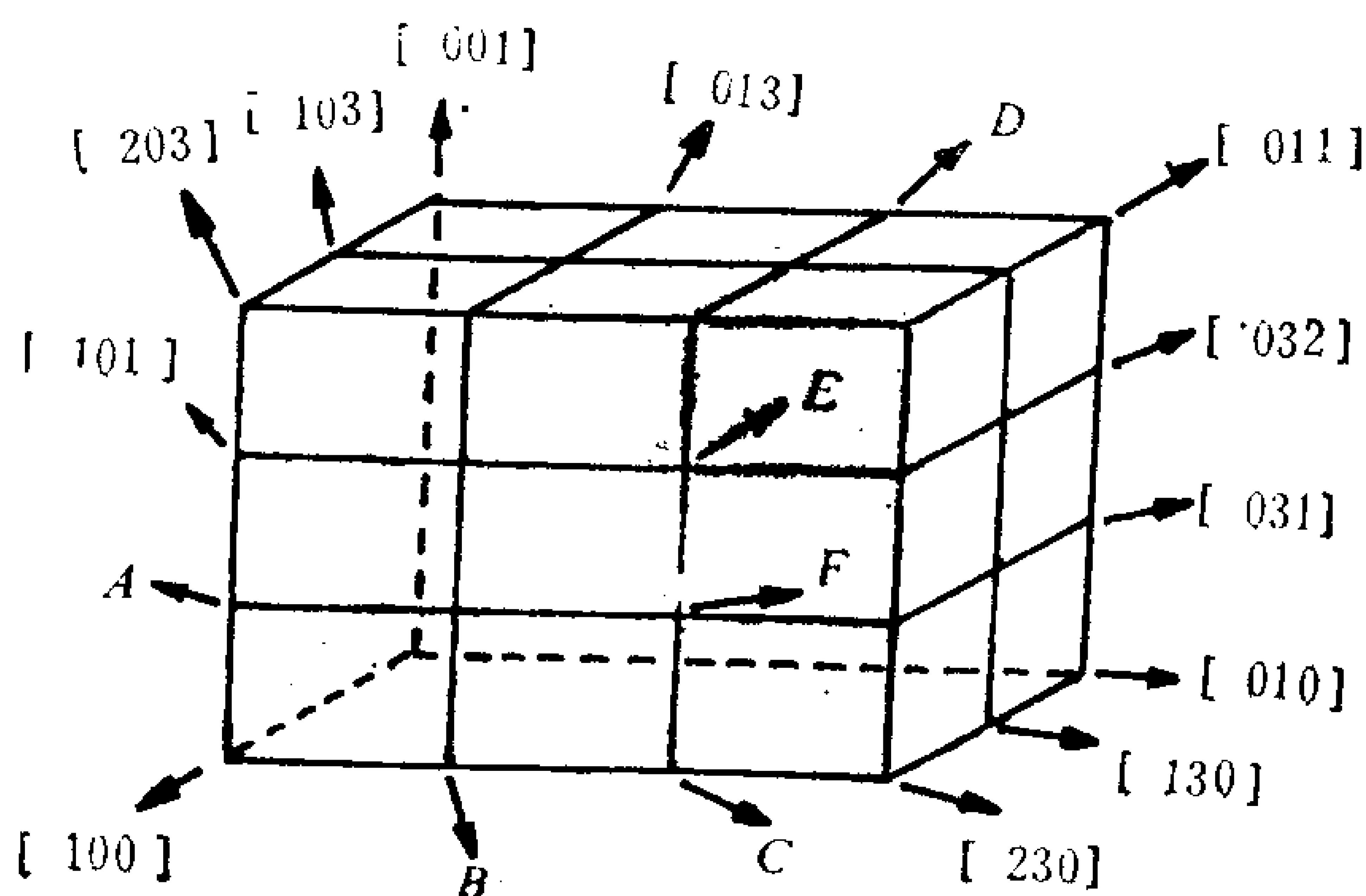


图 2.8　空间格子中若干格点直线的线指数

在空间点阵中，由格点组成的平面称为格点平面。同样由于周期性，它也有许多与其平行的格点平面，组成格点平面族。为了表示格点平面族的方向特点，也是用一组互质整数来描述，称为格点平面族指数，简称面指数。

面指数定义　取格点平面族中任意一个不通过原点的平面，如果这个平面在 3 个基矢方向的截距为p_1a_1。p_2a_2，p_3a_3，而

$\frac{1}{p_1}:\frac{1}{p_2}:\frac{1}{p_3}=h_1:h_2:h_3$，此处$h_1$，$h_2$，$h_3$为互质整数，则定义$h_1$，$h_2$，$h_3$为该格点平面族的面指数，用圆括弧表示为$(h_1h_2h_3)$。

这里也需要指出，面指数有时也称为晶面指数，不过严格说来，它们也有区别。面指数是整个平面族的指数，而晶面指数是指特定的面的指数。例如，晶面指数通常用来表示宏观晶体的外表面。这种外表面有相互平行的两个，分别在晶体的两侧，因而它们的指数也彼此相差负号。

图 2.9 所示是空间格子中若干平面的面指数。

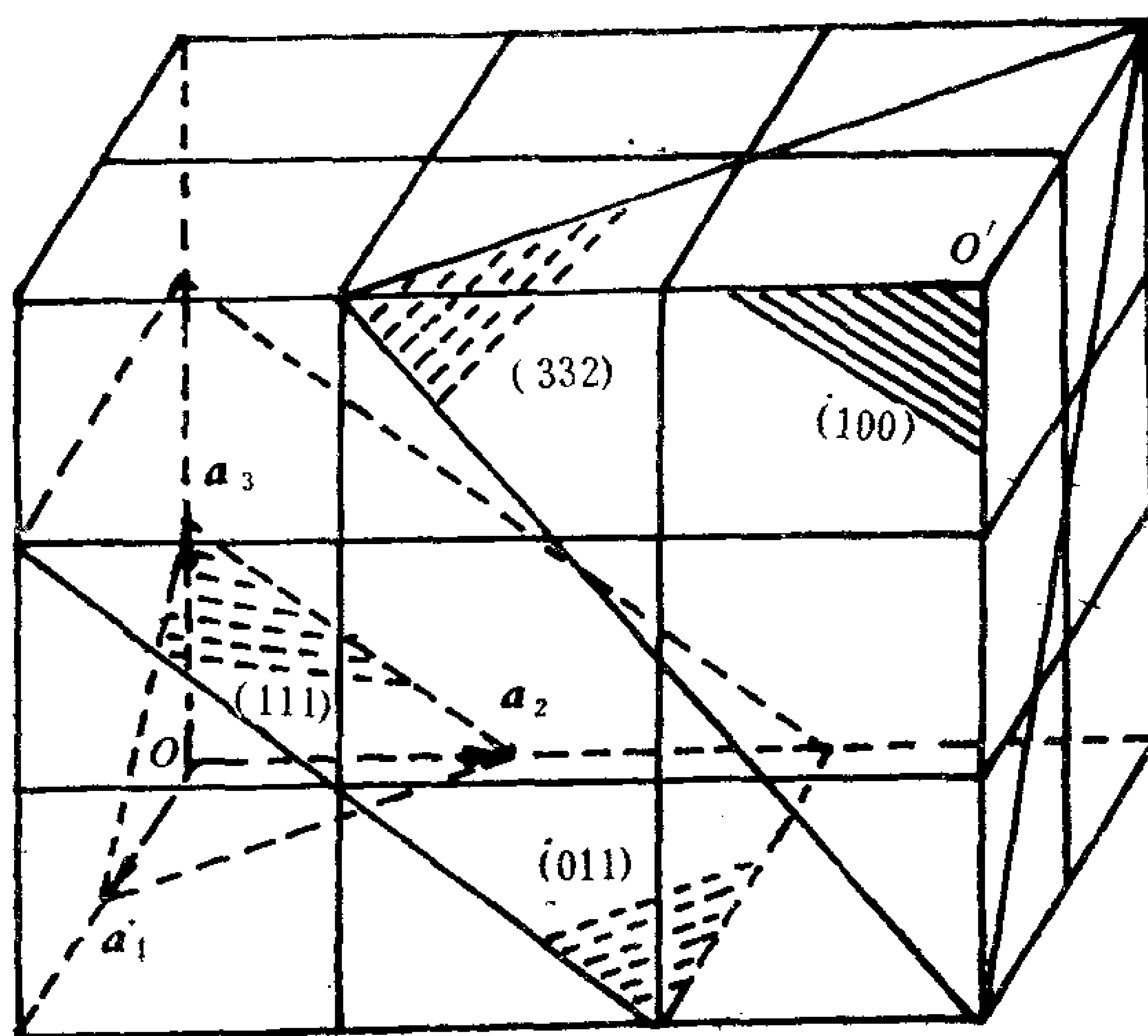


图 2.9 空间格子中若干平面的面指数

在具体确定某个平面的面指数时，有时会遇到不能一眼看出截距的困难，例如图 2.9 中的（332）面，从图上就不容易看出它的截距。对于这类问题，可以用平移坐标系的方法来解决，即将坐标系平移到另一个格点上，使截距能一眼读出。例如，对于现在的这个平面，可将坐标原点平移到 O' 点，于是立即可读

出该平面的截距为$-2a_1$，$-2a_2$，$-3a_3$，所以它的面指数为$(-1/2):(-1/2):(-1/3)=3:3:2$，即（332）。

对于通过原点的面无法读出截距，也可以采用平移坐标系方法来确定其面指数。

以上关于点、线、面指数的定义和空间解析几何中的定义本质上是相同的。我们知道，在笛卡儿坐标系中，取各坐标轴单位矢为$\boldsymbol{i}$，$\boldsymbol{j}$，$\boldsymbol{k}$，则点、线、面的表示方法如下：

空间一点用点坐标表示。若空间一点的位矢为$\boldsymbol{r}=x\boldsymbol{i}+y\boldsymbol{j}+z\boldsymbol{k}$，则点坐标为$(x, y, z)$。

空间直线族用方向数表示。取直线族中通过原点的一条直线，若其上某一点的点坐标为(x, y, z)，则该直线族的方向数为$u:v:w=x:y:z$，此处u，v，w为互质整数。

空间平面族用平面法线的方向数表示。取平面族中不通过原点的一个平面，它的截距点设为$a\boldsymbol{i}$，$b\boldsymbol{j}$，$c\boldsymbol{k}$，则其法线方向数为$h:k:l=\frac{1}{a}:\frac{1}{b}:\frac{1}{c}$，此处$h$，$k$，$l$为互质整数。

可见，在空间点阵中和在空间解析几何中表示点、线、面的方法本质上相同，其差别在于$\boldsymbol{i},\boldsymbol{j},\boldsymbol{k}$是相互垂直并且数值相等的单位矢，而与其对应的$\boldsymbol{a}_1$，$\boldsymbol{a}_2$，$\boldsymbol{a}_3$不一定相互垂直，数值也不一定相等，它们是反映周期性特征的基矢。

2.4 基　　元

空间点阵是从晶体结构经过数学抽象而得到的几何图形，它突出地表现了晶体结构的周期性。在进一步讨论晶体结构的其它性质时，还需要将空间点阵再放回到晶体结构的物理实体中去。此时，一个初基晶胞所包含的或者一个格点所对应的就是晶体结构中的一个最小的平移重复单元。这个最小的平移重复单元是一个物理实体，它可能是一个原子，也可能是一个分子或一个离子

团。我们将这种与一个格点对应的物理实体称为基元。于是，晶体结构可表为

$$\text{晶体结构} = \text{空间点阵} + \text{基元},$$

基元中每一个原子或离子都可以在基矢坐标系中表为

$$\boldsymbol{x} = x_1\boldsymbol{a}_1 + x_2\boldsymbol{a}_2 + x_3\boldsymbol{a}_3, \tag{2.4}$$

$\boldsymbol{x}$ 称为该原子或离子的位矢，x_1，x_2，x_3 称为该原子或离子的点指数（或点坐标）记为 $x_1x_2x_3$。通常，点指数 x_1，x_2，x_3 的绝对值均取小于1。显然，点指数的具体数值与基矢坐标系的原点放在基元中的什么地方有关，有时是将原点放在一个原子或离子的位属上，有时是放在离子团的重心位置上，或者有时放在某个方便描述问题的位置上，这要视具体情况而定。

例如，图2.10所示是铜晶体结构的一个立方晶胞，而初基晶胞是拉长了的菱形平行六面体，基元是一个铜原子。通常，总是将基矢坐标系的原点放在一个铜原子位置上，于是我们可以写出基元中铜原子的点指数为 000。这是一个每基元只含有一个铜原子的例子，注意，这里不要误认为一个初基晶胞含有 8 个原子，其实，每个顶角原子分成 8 份，只有一份属于我们所考虑的初基晶胞。8 个顶角原子属于这个初基晶胞的部分合到一起正好是一个原子，所以说每个初基晶胞含有一个原子，这个原子原则上可以取 8 个顶角原子中任意一个来代表，不过通常是取 000 原子。

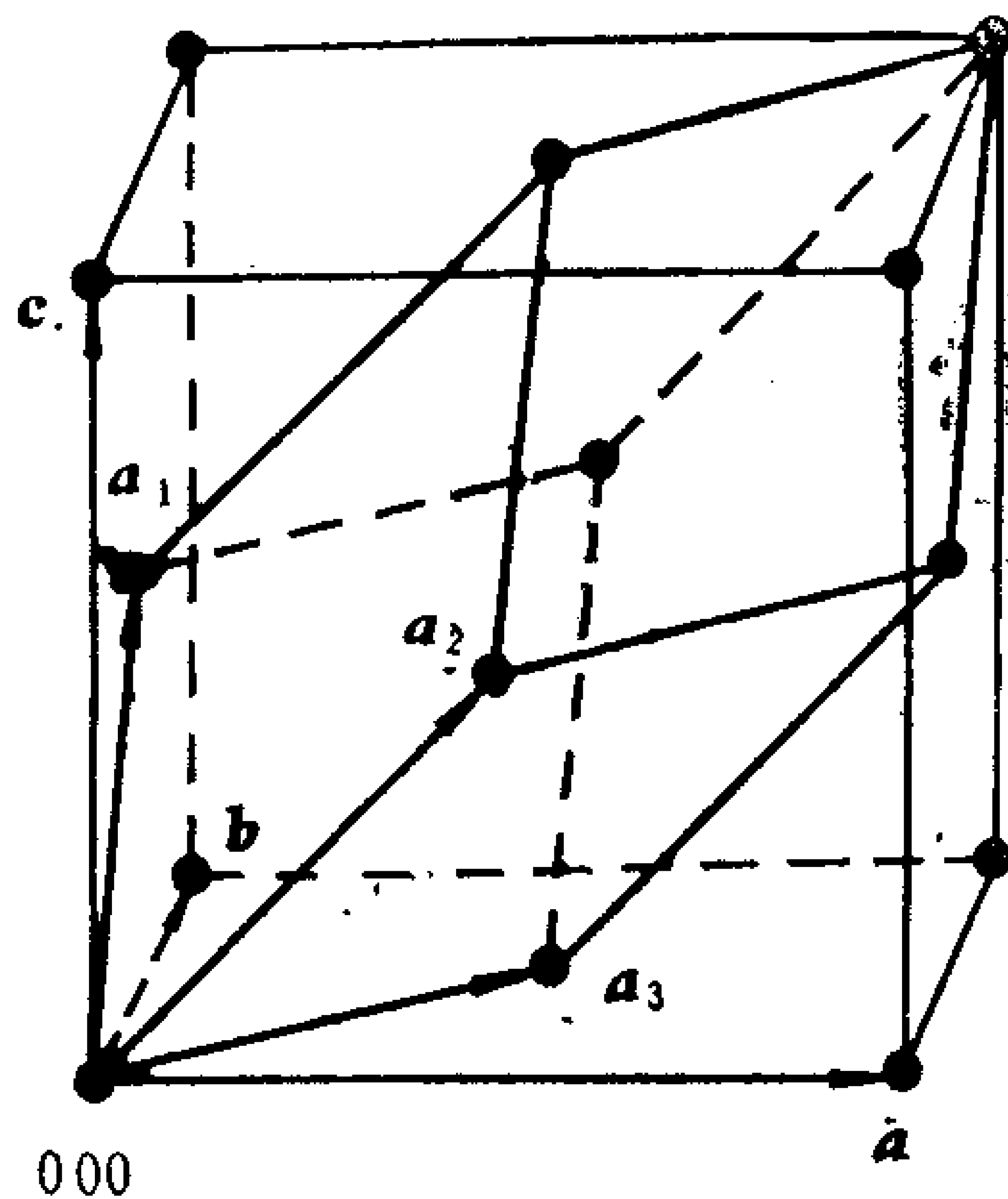


图 2.10　铜晶体结构

图2.11所示是氯化钠晶体结构中的一个立方晶胞。氯化钠晶体和铜晶体有相同的空间点阵，但氯化钠晶体的基元由一个氯离子和一个

钠离子组成。如果我们将基矢坐标系的原点放在一个氯离子位置上，那么基元中两个离子的点指数为：Cl^- 000，Na^+ $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$。

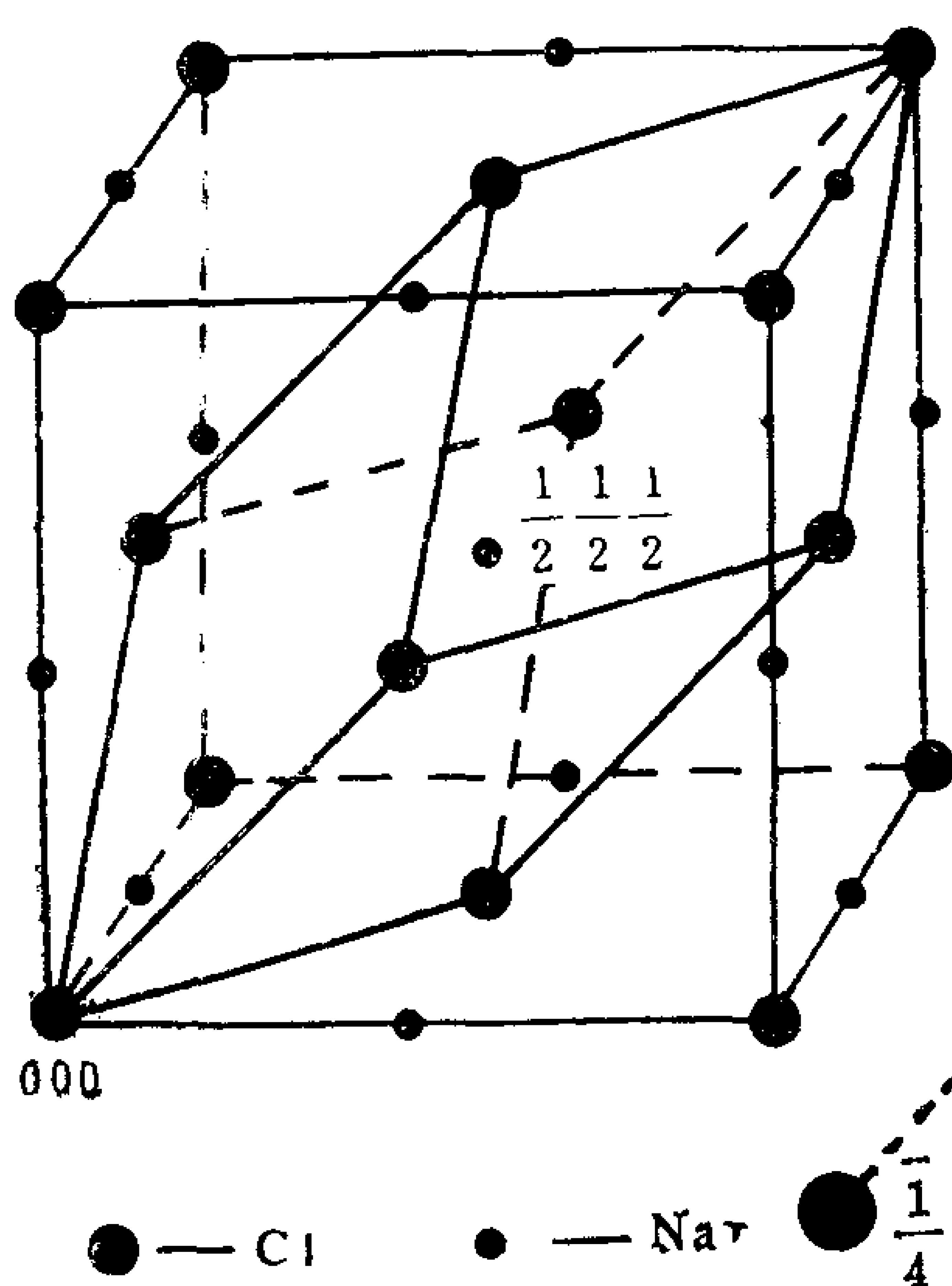


图 2.11 氯化钠晶体结构

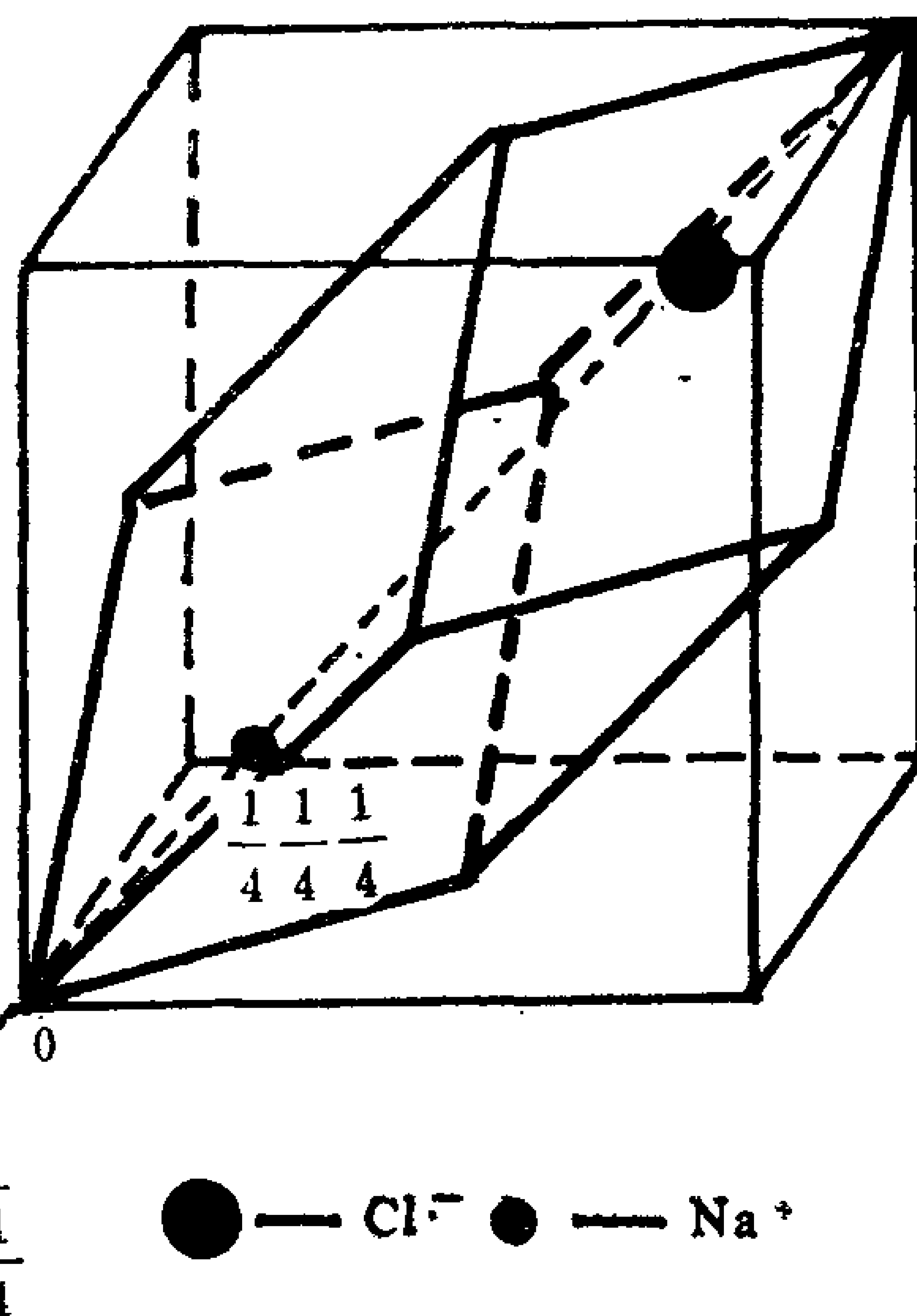


图 2.12 氯化钠晶体结构中原点置于 Cl^-—Na^+联线中点时的情况

为了说明原子点指数因原点位置不同而变的情况，我们在氯化钠晶体结构中故意将原点放在 Cl^-—Na^+ 联线的中点上，如图 2.12 所示。这相当于将空间格子沿立方体的体对角线方向平移四分一对角线距离，于是这样的两个离子的点指数就变为 Cl^- $\frac{\bar{1}}{4}\frac{\bar{1}}{4}\frac{\bar{1}}{4}$，$Na^+$ $\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}$。图中只画了沿立方体对角线排列的离子，其它离子均略去。

2.5 晶　　胞

现在，我们回过头来继续讨论空间点阵的几何性质。图 2.4 已经指出，作为重复单元的晶胞可以有多种形式，其中只有体积最小的是初基晶胞。不过，我们从图上看到，不管是哪一种以格点为顶角的晶胞，其边棱总是某个格点矢量。于是，我们不难找到一般晶胞与初基晶胞之间的关系。

设某个晶胞的边棱矢量为

$$\left.\begin{aligned} \boldsymbol{R}_1 &= l_{11}\boldsymbol{a}_1 + l_{12}\boldsymbol{a}_2; \\ \boldsymbol{R}_2 &= l_{21}\boldsymbol{a}_1 + l_{22}\boldsymbol{a}_2. \end{aligned}\right\} \tag{2.5}$$

式中各 $l_{ij}(i,j=1,2)$ 均为整数。若表为矩阵形式，则为

$$\begin{pmatrix} \boldsymbol{R}_1 \\ \boldsymbol{R}_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} l_{11} & l_{12} \\ l_{21} & l_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \boldsymbol{a}_1 \\ \boldsymbol{a}_2 \end{pmatrix}. \tag{2.6}$$

我们称矩阵

$$L = \begin{pmatrix} l_{11} & l_{12} \\ l_{21} & l_{22} \end{pmatrix} \tag{2.7}$$

为该晶胞的转换矩阵，而 L 的行列式绝对值是晶胞面积对初基晶胞面积之比，实际上这也是该晶胞所含有的格点数。显然，L 的行列式绝对值一定是正整数，所以任何晶胞的面积一定是初基晶胞面积的整数倍。

例如，设某个晶胞的边棱矢量为

$$\boldsymbol{R}_1 = \boldsymbol{a}_1 + \boldsymbol{a}_2;$$

$$\boldsymbol{R}_2 = \boldsymbol{a}_1 + \boldsymbol{a}_2.$$

其转换矩阵的行列式绝对值为 2，所以该晶胞含有 2 个格点，其面积是初基晶胞面积的 2 倍。

又如设某个晶胞的边棱矢量为

$$\boldsymbol{R}_1 = 2\boldsymbol{a}_1 + 3\boldsymbol{a}_2;$$

$$\boldsymbol{R}_2 = 6\boldsymbol{a}_1 + 9\boldsymbol{a}_2.$$

其转换矩阵的行列式绝对值为 0，表明两个边棱矢量共线，不能构成晶胞。

上述讨论不难推广到三维空间点阵。设空间点阵中某种晶胞的边棱矢量为

$$\left.\begin{aligned} \boldsymbol{R}_1 &= l_{11}\boldsymbol{a}_1 + l_{12}\boldsymbol{a}_2 + l_{13}\boldsymbol{a}_3; \\ \boldsymbol{R}_2 &= l_{21}\boldsymbol{a}_1 + l_{22}\boldsymbol{a}_2 + l_{23}\boldsymbol{a}_3; \\ \boldsymbol{R}_3 &= l_{31}\boldsymbol{a}_1 + l_{32}\boldsymbol{a}_2 + l_{33}\boldsymbol{a}_3. \end{aligned}\right\} \tag{2.8}$$

或用简化写法表为

$$\boldsymbol{R}_i = \sum_{j=1}^{3} l_{ij}\boldsymbol{a}_j, \quad (i = 1,2,3). \tag{2.9}$$

或表为矩阵形式，则为

$$\begin{pmatrix} \boldsymbol{R}_1 \\ \boldsymbol{R}_2 \\ \boldsymbol{R}_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} l_{11} & l_{12} & l_{13} \\ l_{21} & l_{22} & l_{23} \\ l_{31} & l_{32} & l_{33} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \boldsymbol{a}_1 \\ \boldsymbol{a}_2 \\ \boldsymbol{a}_3 \end{pmatrix}. \tag{2.10}$$

以上各式中各 $l_{ij}(i,j = 1,2,3)$ 均为整数。于是，可写出转换矩阵为

$$L = \begin{pmatrix} l_{11} & l_{12} & l_{13} \\ l_{21} & l_{22} & l_{23} \\ l_{31} & l_{32} & l_{33} \end{pmatrix}. \tag{2.11}$$

矩阵 L 的行列式绝对值给出此种晶胞对初基晶胞的体积之比，这也是该晶胞所含有的格点数。同样，L 的行列式绝对值一定是正整数，表明任何晶胞的体积一定是初基晶胞体积的整数倍。

现在，我们看图 2.10 中的立方晶胞。可以写出立方晶胞的边棱矢量为

$$\boldsymbol{a} = -\boldsymbol{a}_1 + \boldsymbol{a}_2 + \boldsymbol{a}_3;$$

$$\boldsymbol{b} = \boldsymbol{a}_1 - \boldsymbol{a}_2 + \boldsymbol{a}_3;$$

$$\boldsymbol{c} = \boldsymbol{a}_1 + \boldsymbol{a}_2 - \boldsymbol{a}_3.$$

于是转换矩阵

$$L=\begin{pmatrix}-1 & 1 & 1\\ 1 & -1 & 1\\ 1 & 1 & -1\end{pmatrix}.$$

L的行列式绝对值为 4，即每立方晶胞含有 4 个格点，立方晶胞体积是初基晶胞体积的 4 倍。

2.6 平 移 群

空间点阵具体描述了晶体结构的周期性，其中每一个点阵矢量都代表一个平移对称操作，而所有平移对称操作的集合组成平移群。为了阐明这一问题。我们先来介绍对称操作和群的概念。

自然界中有许多动物、植物、矿物、建筑物和工艺品具有对称的外形。例如,我们说蝴蝶具有对称的外形,那是因为它左右两部分相同，如果设想沿它的躯干竖着作一个平面，则蝴蝶的左右两部分互成镜象，于是我们说蝴蝶有一个反映对称面，在这个对称面的作用下，蝴蝶的左半变换到右半，右半变换到左半，但总的图形复原，这叫反映对称操作；又如一个正五角星图案，绕其中心垂线旋转五分之一周，图形复原，我们说它有 5 次旋转对称轴，这种绕轴转动称为旋转对称操作。可见，所谓对称性就是一个物体经过某种操作之后能使其空间性质复原的性质，这种操作就称为对称操作。

空间点阵与宏观物体不同，它是在空间上无限延伸的图形，没有边界。当整个空间点阵按某个格矢进行平移之后，所有格点都移到另一个格点位置使整个空间点阵图形复原，这是平移对称性。格矢正是平移对称操作所凭藉的几何要素，同时也表征平移对称操作的量，因此格矢也称为平移对称矢量，简称平移矢量。

总的来说，对称操作分为两大类：点式对称操作和非点式对对称操作。在进行操作时，至少有一个点保持不动的称为点式对

称操作，如前述的反映对称和旋转对称。没有不动点的对称操作称为非点式对称操作，如平移对称。宏观的有限大小的物体只可能有点式对称操作，因为它有边界，不可能有平移对称。只有从微观上看晶体结构，才可能有非点式对称操作，因为晶体尺寸相对于微观的原子间距可视为无限大，从而晶体结构可视为是无限延伸的。

一个物体所具有的对称操作可能有很多。这些对称操作的集合总是构成一个群，称为对称群。群这个词并不是一般地指一些操作的随意集合，而必须满足严格的数学定义，群是一个有严格定义的专有名词。

根据数学定义，一组元素（此处为对称操作）的集合，在一定的乘法运算规定下（此处为对称操作的连续操作），若满足以下条件，则构成群：

（1）任意两个元素的积还是集合内的一个元素，这称为群的封闭性。也就是说，若 g_i，g_j 是群的元素，则 $g_k=g_ig_j$ 也是群的元素；

（2）集合内有一个恒等元素 g_0，任何元素与恒等元素相乘都等于该元素本身，即 $g_ig_0=g_0g_i=g_i$；

（3）每一个元素 g_i 都有一个逆元素 g_i^{-1}，两者相乘等于恒等元素 g_0，即 $g_ig_i^{-1}=g_i^{-1}g_i=g_0$；

（4）元素的乘法满足结合律，即 $g_i(g_jg_k)=(g_ig_j)g_k$。

群内的元素个数称为群的阶，如果群的阶数是有限的，则称这种群为有限群。反之，如果群的阶数是无限的，则称这种群为无限群。

一般说来，群元素的乘法不一定满足交换律，如果某个群的元素乘法满足交换律，则称这种群为交换群。

还有许多关于群的基本知识。附录A给出了关于群的基本知识的一般介绍。

现在，我们来考查平移对称操作所构成的平移群。这里，群

的元素是格矢，即平移矢量；群元素的乘法是矢量相加。于是，我们看到空间点阵中所有平移矢量的集合满足：

（1）任意两个平移矢量相加，仍为平移矢量；

（2）有一个恒等元素是零矢，零矢和任何平移矢量相加仍为该平移矢量；

（3）每一个平移矢量都有一个方向相反大小相等的平移矢量作为它的逆元素，二者相加等于零矢；

（4）平移矢量的加法服从结合律。

因此，平移矢量的集合构成群，这就是平移群。我们还看到：空间点阵中的平移矢量有无限多个，所以平移群是无限群；平移矢量的加法满足交换律，所以平移群是交换群。

平移群虽然是无限群，其中元素即平移矢量有无穷多个，但对它的描述只需用到少数几个平移矢量就可以了。式(2.2)指出，任何一个平移矢量都是初基矢量 $\boldsymbol{a}_1$，$\boldsymbol{a}_2$，$\boldsymbol{a}_3$ 的整系数线性组合，初基矢量的性质清楚了。全部平移矢量的性质也都清楚了。因此，$\boldsymbol{a}_1$，$\boldsymbol{a}_2$，$\boldsymbol{a}_3$ 也被称为基本平移矢量，而基矢一词也可以视为是基本平移矢量的简称。

基矢的性质具体表现在 $\boldsymbol{a}_1$，$\boldsymbol{a}_2$，$\boldsymbol{a}_3$ 之间的相互关系上。这种关系将对空间点阵的点对称性产生某种制约。结合点对称性特征，平移群可分为 14 种形式，称为 14 种平移群。相应地，有 14 种空间点阵，称为 14 种布刺非点阵。在讨论了点对称性之后，我们将给出 14 种布喇非点阵的具体图式。

2.7 习　　题

1）石墨片的平面结构是三配位的网络，每个碳原子周围有 3 个碳原子，距离相等，联线交成120°角。试求：

（1）石墨片的平面图形，并由此画出其平面点阵、初基矢量和初基晶胞；

（2）初基晶胞参量和初基晶胞面积，已知碳原子间距为r；

（3）初基晶胞内含有的原子个数及其点坐标。

2）试证明：当选取最短格矢为基矢时，基矢之间交角不小于60°。

3）试就二维平面点阵，证明初基晶胞是中空的，即除顶角以外不含其它格点。

4）试从石墨片的平面点阵中画出一个面积最小的矩形晶胞，写出其边线矢量和转换矩阵，求其面积与初基晶胞面积之比。

5）写出图2.8中A到F各条通过原点的直线的线指数。

6）作图给出以下面指数的平面：(011)，$(01\bar{1})$，(123)，$(\bar{2}14)$。

7）在图2.10中，取$\boldsymbol{a}$，$\boldsymbol{b}$，$\boldsymbol{c}$为又一种晶胞的三个边棱矢量，试写出这个晶胞中所含铜原子的点坐标。

8）根据群的定义，讨论以下数的集合按加法运算是否构成群：（1）所有自然数；（2）所有整数；（3）所有偶数；（4）所有奇数。

3 点对称操作、点群

3.1 极射赤面投影

晶体是三维空间的物体，由晶体的微观性质周期性引入的空间点阵当然也是三维空间的点阵。为了讨论问题的方便，人们常常采用某种投影方法将三维空间的图形投影到二维平面上来。在晶体结构问题的讨论中，最常用到的是正投影和极射赤面投影两种方法。正投影又称俯视图，比较简单，我们在后面讨论空间群时将会看到这种俯视图。这里，我们简单介绍一下极射赤面投影方法。这种方法在晶体宏观外形的研究和微观结构的分析上都是很有用的工具。在三维图形上不容易进行测量的数据，例如平面与平面或直线与直线间的交角，可以借助于它方便地测量出来。在三维图形上难于表示的几何性质，例如各种对称性质，也可以借助于它明显地表示出来。总之，这是一种很有用的投影方法。

为了进行极射赤面投影，首先第一步是做球面投影。球面投影的方法如下：以晶体的中心为球心，任意长度 R为半径，作一个球面包围整个晶体，这个球称为参考球。由球心引各晶面的法线，对应每一个晶面的一条法线和参考球相交成一点，这些点称为极点。这就是代表每一晶面在球面上的投影点，如图3.1所示。任意两个晶面之间的面间角可以直接利用极点来量度。于是，这就在参考球上真实的反映出晶体面间角关系来，而不会因为晶体的非理想发育有所改变。例如，图中实线为理想的晶体形状，虚线为歪形的形状，但二者在参考球面上的极点都是 A_1，A_2，…，A_6，并不因为晶体的外形不同而有所差异。

任意一个极点在球面上的位置都可以由一组球面坐标(θ,φ)

来确定。因此，根据双圈反射测角仪所测得的数据可以直接在参考球面上标定出相应晶面的极点位置。

球面投影虽然可以表示晶体各晶面夹角关系，不过仍然是立体的，应用时并不方便。

极射赤面投影是在球面投影基础上进一步以赤道平面为投影面，以南极（或北极）为视点进行的投影。投影面与参考球相交于赤道成为一个大圆，称为基圆。设晶面上某一晶面的法线与参考球面相交于极点 A，联线 $\overline{SA}$ 交投影面于 A' 点，如图3.2所示，则 A' 点就是该晶面的极射赤面投影点。显然，凡是极点在北半球的都可以投影到基圆内，但极点在南半球的就将投影到基圆之外。为了使南半球的极点也能投影到基圆之内来，可改用北极 N 为视点。于是，全部球面上的极点就都可以投影到基圆上来了。通常，用圆点和圆圈分别代表北半球和南半球极点的投影点，以示区别。

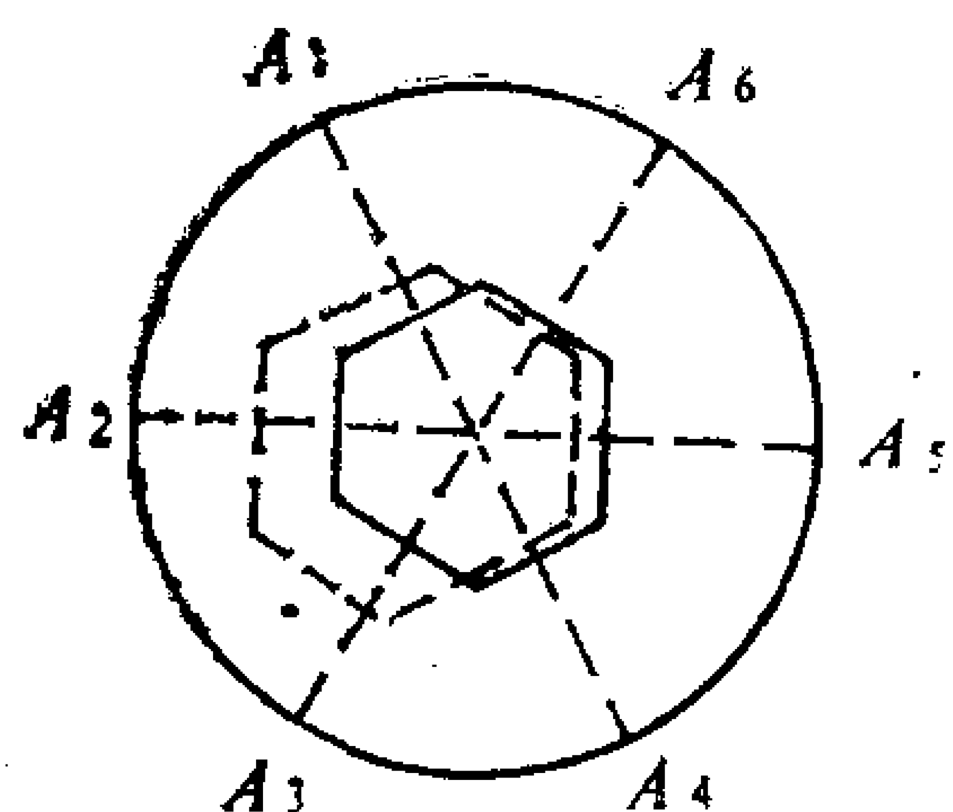


图 3.1 晶体的球面投影

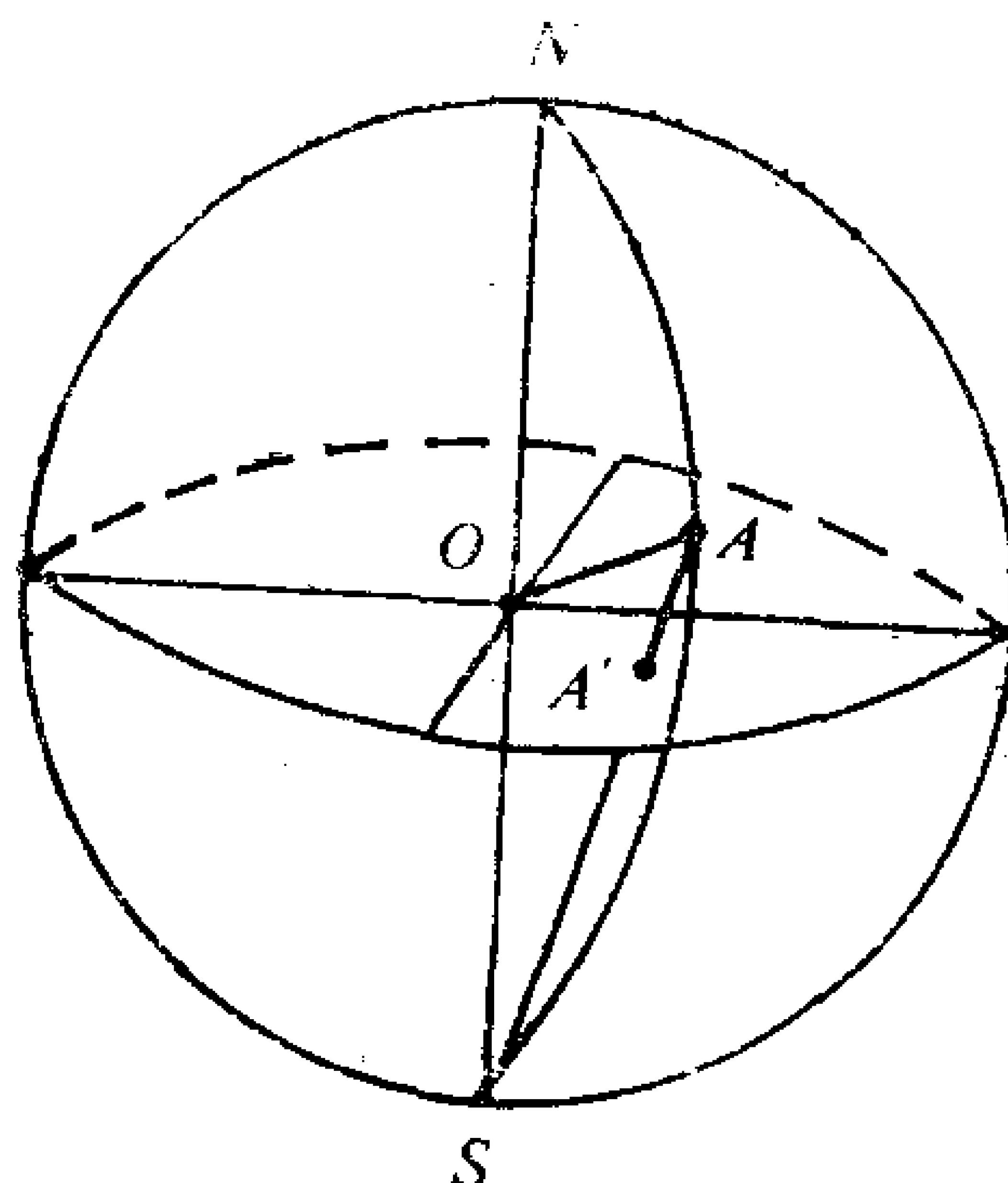


图 3.2 极射赤面投影

上面所讲的投影，实际上是晶面法线的投影，因此，也是一种方向直线的投影。

晶面的投影还有另一种方法：先将晶面延展开，它将与参考球相交成一个圆。如果晶面通过球心，则与参考球交成大圆；如果晶面不通过球心，则交成小圆。然后，再将参考球上这种大圆或小圆投影到基圆上去，就得到这一个晶面的极射赤面投影。

大圆有水平的、直立的和倾斜的三种。水平大圆就是赤道，所以它的投影就是基圆。直立大圆是通过北极和南极的子午线，它的投影是基圆的一条直径，如图 3.3 所示。倾斜大圆的投影是以基圆的一条直径为弦的大圆弧，如图 3.4 所示。

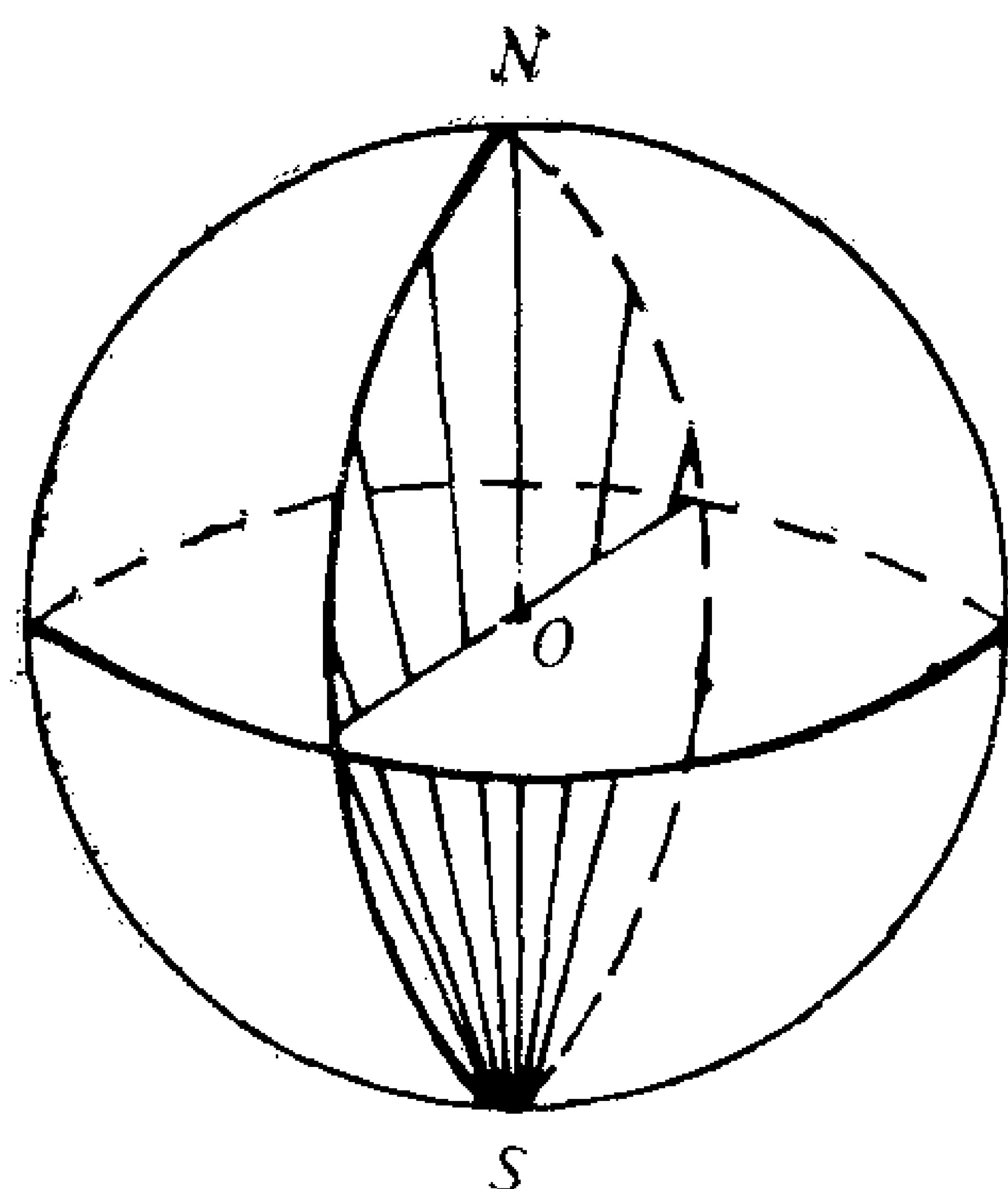


图 3.3 直立大圆的投影

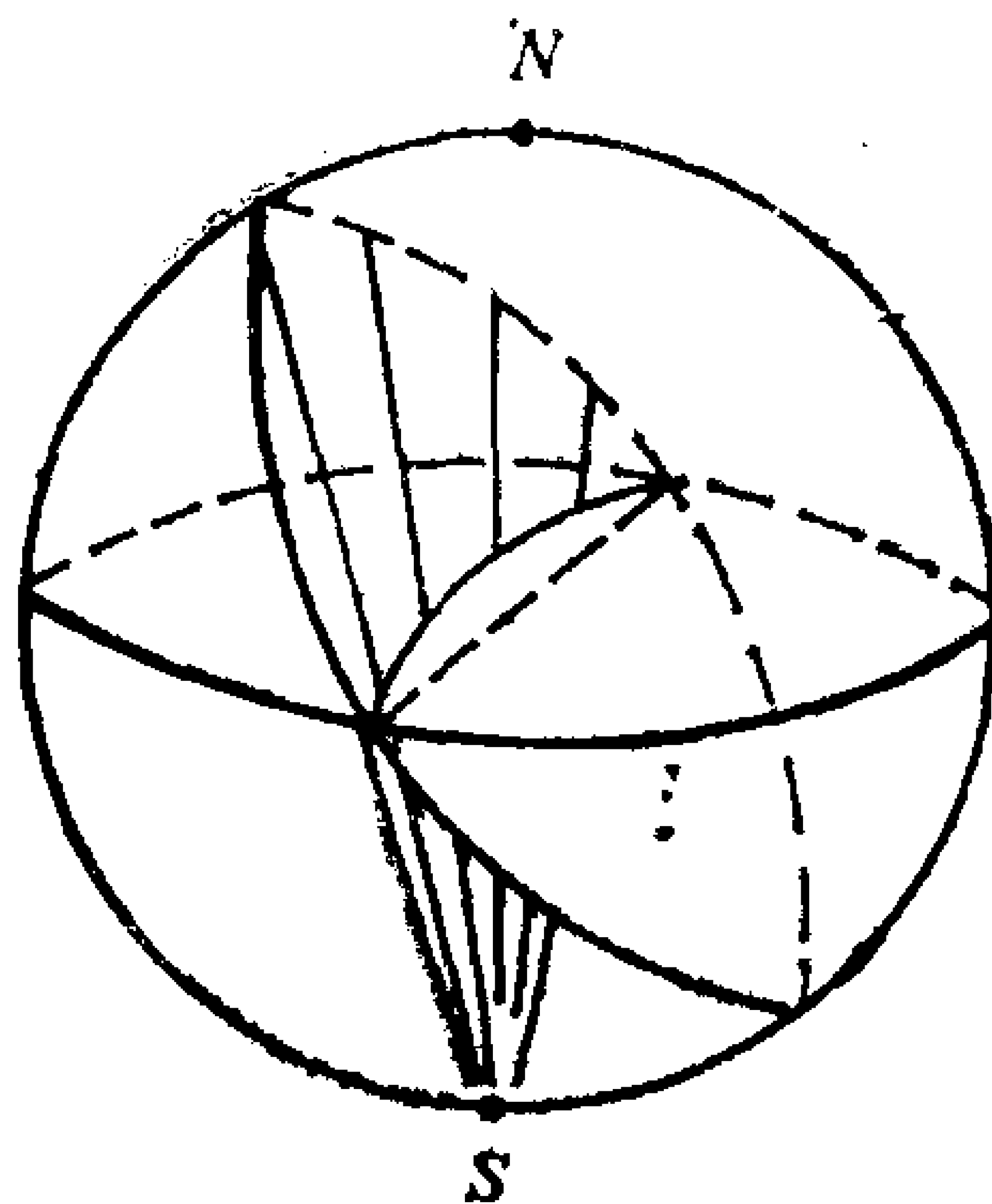


图 3.4 倾斜大圆的投影

在晶体结构分析工作中，重要的是整个平面族而不是其中某一个平面。这时，或者用这一平面族通过球心的法线来作投影，或者用这一平面族中通过球心的平面来作投影。因此，不会出现小圆投影的情况。

3.2 第一类点对称操作

点对称操作是在操作过程中至少保持有一个不动点的对称操作。为了对此种操作给以数学描述，需要引入一个坐标系作为参考系，此坐标系的 3 个轴不一定相互正交，至于如何选取，我们将在后面讨论。描述对称操作的方法有两种：一种方法是在对称操作算符 R的作用下，使空间所有的点都相对于固定的参考轴移动，这称为主动算符；另一种方法是在对称操作算符作用下，使参考轴移动而保持空间所有的点不动，这称为被动算符。通常，我们主要地是采用主动算符。

设有空间一点$\boldsymbol{r}=x\boldsymbol{a}+y\boldsymbol{b}+z\boldsymbol{c}$，其点坐标可表为$xyz$或$(x, y, z)$，经点对称操作变为$\boldsymbol{r}'$，点坐标为$x', y', z'$或$(x', y', z')$，则可用矩阵算式表示为

$$\begin{bmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{bmatrix}=\begin{bmatrix} R_{11} & R_{12} & R_{13} \\ R_{21} & R_{22} & R_{23} \\ R_{31} & R_{32} & R_{33} \end{bmatrix}\begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix}, \qquad (3.1)$$

或简化为

$$\boldsymbol{r}'=R\boldsymbol{r}.$$

毫无疑问，在选定坐标系之后，各种点对称操作矩阵都可以具体写出来。

点对称操作可分为两类：第一类点对称操作是真旋转，被作用的对象没有手性变化，即没有从右手到左手的变化；第二类点对称操作是象旋转，被作用的对象有手性变化。在本节中，我们将具体讨论第一类点对称操作，而将第二类点对称操作留到下一节讨论。

现在，我们来依次讨论点对称操作。

第一种是恒等操作。这是一种对物体没有做任何操作的操作，或者说，是将物体绕任意一条轴线转动360°的操作。这种对称操作的符号，按国际符号表为“1”，按熊夫利符号表为“C_1”。与这种恒等操作相关的几何要素是一条虚设的轴线，称为1次旋转对称轴，简称1次轴。任意一个点在它的作用下仍然是一个点，于是我们说它的重复点数为1。

第二种是2次旋转操作$2(C_2)$，此处括号前面是国际符号，括号中是熊夫利符号，以后均仿此。与此种操作相关的几何要素是2次旋转对称轴，简称2次轴，它的重复点数为2。如图3.5所示，两只掌心向上的右手通过$2(C_2)$彼此相关。当然，我们在晶体中遇到的是原子的集合体，这里用手图只是为了方便阐明问题。于是我们看到，将此图形绕垂直于纸面的旋转轴做$2(C_2)$操作时，两只手互换位置，但整个图形不变。图中枣核形符号是

$2(C_2)$ 旋转轴垂直纸面的图示符号；最右边 给出的是 $2(C_2)$ 旋

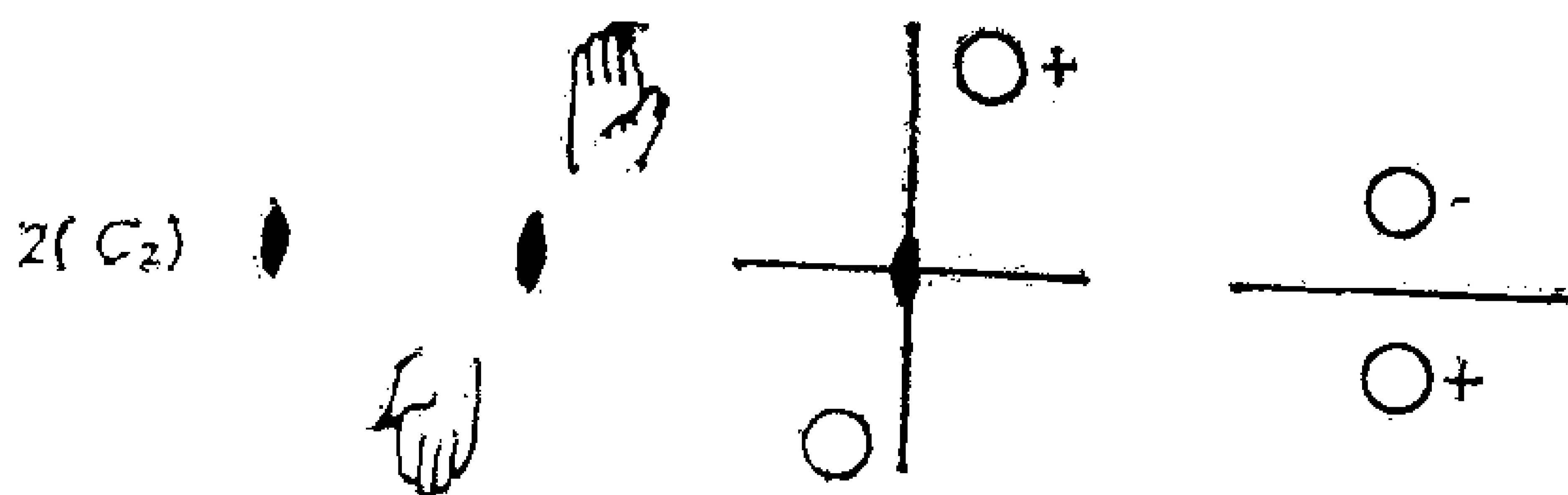


图 3.5 $2(C_2)$图示

转轴在纸面内的图示；圆圈附近的“+”，“-”符号用来表示圆圈在纸面上方或下方。这些符号都是《结晶学国际表》中常用的符号。为了使读者方便使用《国际表》资料，我们在本书中将尽可能采用《国际表》中常用的符号。

$2(C_2)$ 的矩阵形式与旋转轴的方位有关。例如，若以 z 轴为旋转轴，我们在后面将给以证明，总可以选取一个坐标系，使另外两个坐标轴与旋转轴垂直，于是 $2(C_2)$ 作用于一般点xyz，可写为

$$\{2_z\}(x,y,z)=\begin{bmatrix}-1 & 0 & 0\\ 0 & -1 & 0\\ 0 & 0 & 1\end{bmatrix}\begin{bmatrix}x\\ y\\ z\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}-x\\ -y\\ z\end{bmatrix}. \qquad (3.2)$$

由此得到一个新的点 $\bar{x}\bar{y}z$，与图上所表示的一致。在式 (3.2) 中，我们用2_z表示 z 方向的$2(C_2)$。

第三种是 3 次旋转操作 $3(C_3)$ 。与此相关的对称要素是 3 次旋转对称轴，简称 3 次轴，重复点数为 3 。如图 3.6 所示，这是一个关联到 3 只掌心向上的右手的图形，这 3 只手相对于中心点分开成 120° 角，并与中心等距离。现在，按右手规则将图形绕通过中心点垂直于纸面的旋转轴转动 120°，图形复原.如果我们再转动120°，图形又一次复原，这说明 $3(C_3)3(C_3)=3^2(C_3^2)$ 也是对称操作。这里出现对称操作的 2 次连续操作，表示为它们算符的连乘。图中三角形的符号是 3 次旋转轴垂直于纸面的图示符号。

第四种是 4 次旋转操作 $4(C_4)$，第五种是 6 次旋转操作

$6(C_6)$，与此相关的对称要素是 4 次轴和 6 次轴，它们的重复点数依次为 4 和 6，如图 3.7 和 3.8 所示。这里，对于$4(C_4)$，它

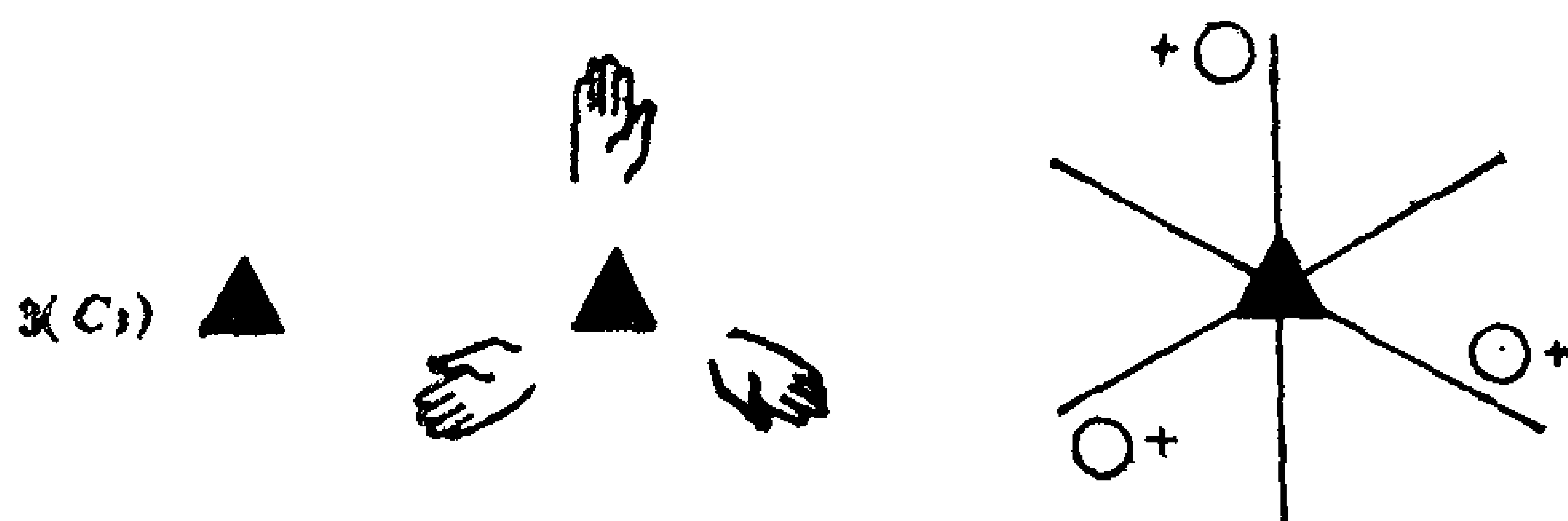


图 3.6 $3(C_3)$图示

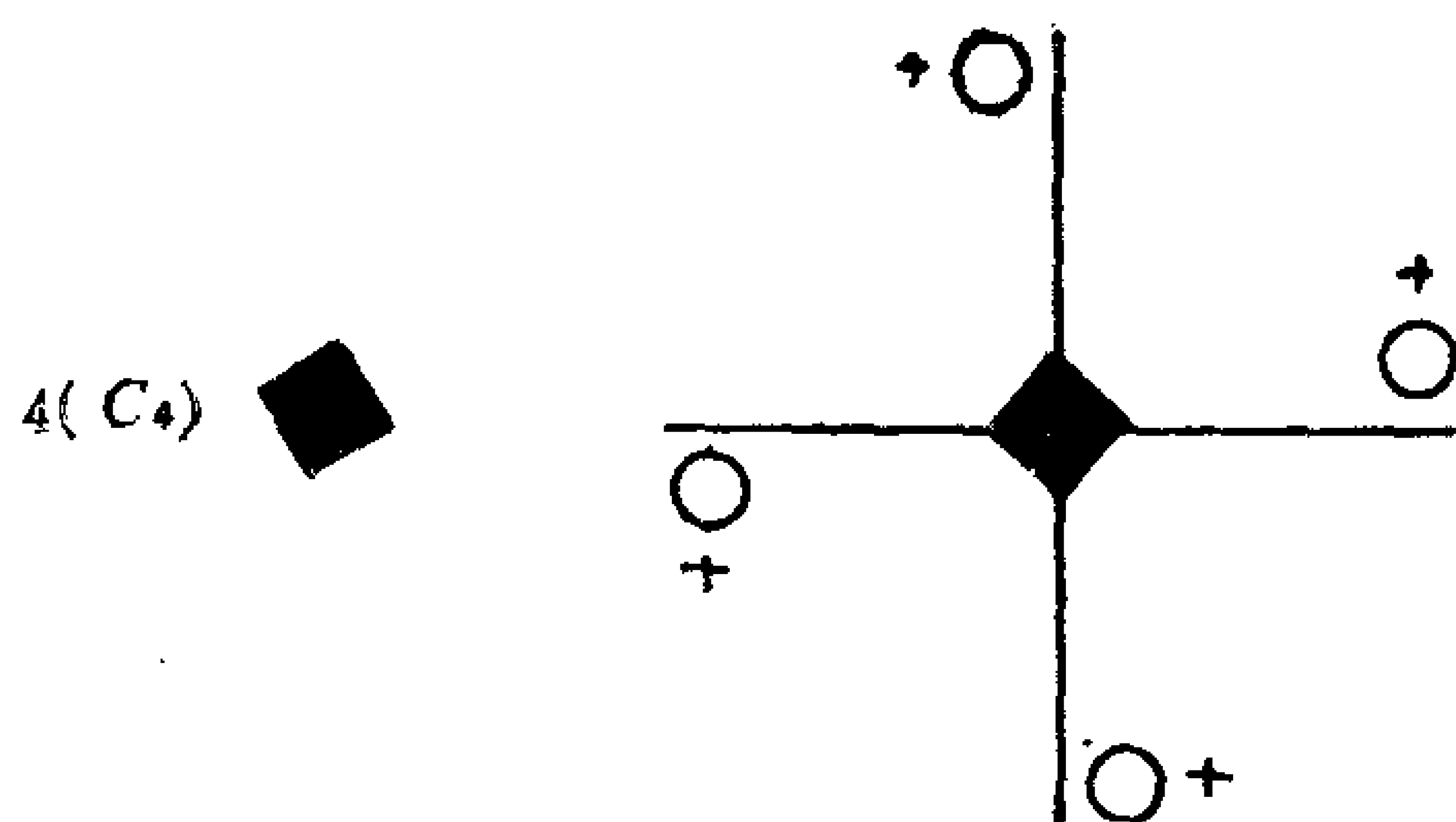


图 3.7 $4(C_4)$图示

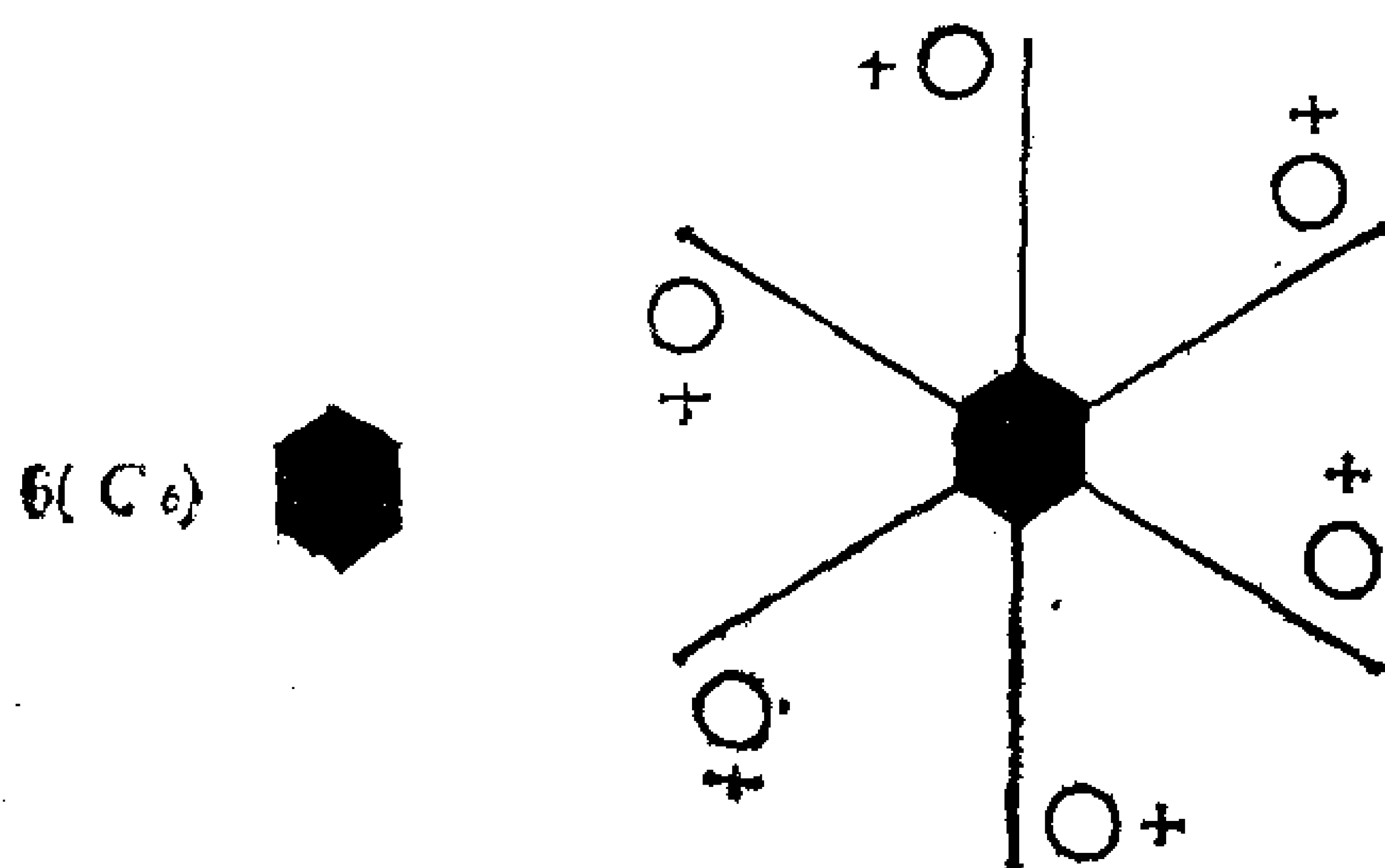


图 3.8 $6(C_6)$图示

的连续操作$4^2(C_4^2)=2(C_2)$和$4^3(C_4^3)$也是对称操作。同样，对于$6(C_6)$，其连续操作$6^m(C_6^m)$也都是对称操作，此处 $m=1,2,3,4,5,6$，其中$6^2(C_6^2)=3(C_3)$，$6^3(C_6^3)=2(C_2)$，$6^6(C_6^6)=1(C_1)$。

以上 5 种旋转操作都有一个旋转轴，而轴上所有的点都是不动的。这种与对称操作相关的几何要素称为对称要素。如果绕轴

转动 $\alpha=360°/n$ 能使图形复原，则称此轴为 n 次旋转对称轴，简称 n 次旋转轴，称 α 为基转角。

对于晶体，早已总结出的晶体对称性定律指出：晶体只有1，2，3，4，6 次旋转对称轴。事实上，它可以从空间点阵图象给以证明。现证明如下。

假定A，B两点为空间点阵中的两个最邻近的格点（见图3.9），通过A点有一个垂直于纸面的 n 次轴。绕此轴依次向左和向右各旋转$\alpha=360°/n$角，则B点依次转到 C 点和 D 点。按照旋转对称轴的定义，C 点和D点也都是格点。作$\overline{CE}\parallel\overline{AD}$，$\overline{DE}\parallel\overline{AC}$，四边形$ADEC$就是平行四边形（菱形）。根据晶体周期性，$E$ 点也是格点，由于 AB 是最短的周期，故$\overline{AE}$的长度必定为$\overline{AB}$长度的整数倍，即

$$\overline{AE}=m\,\overline{AB},\quad（m \text{ 为整数}）.$$

又因为$\overline{AD}=AC=\overline{AB}$，由图可以看出：

$$\overline{AE}=2\overline{AC}\cos\alpha=2\,\overline{AB}\cos\alpha.$$

比较上面两个等式，得到：

$$m=2\cos\alpha,$$

所以

$$-2\leqslant m\leqslant 2.$$

因此，m 的可能数值仅为-2，-1，0，1，2；相应的α角为180°，120°，90°，60°，360°（或0°）。即是说，晶体只可能有2，3，4，6 和 1 次轴。

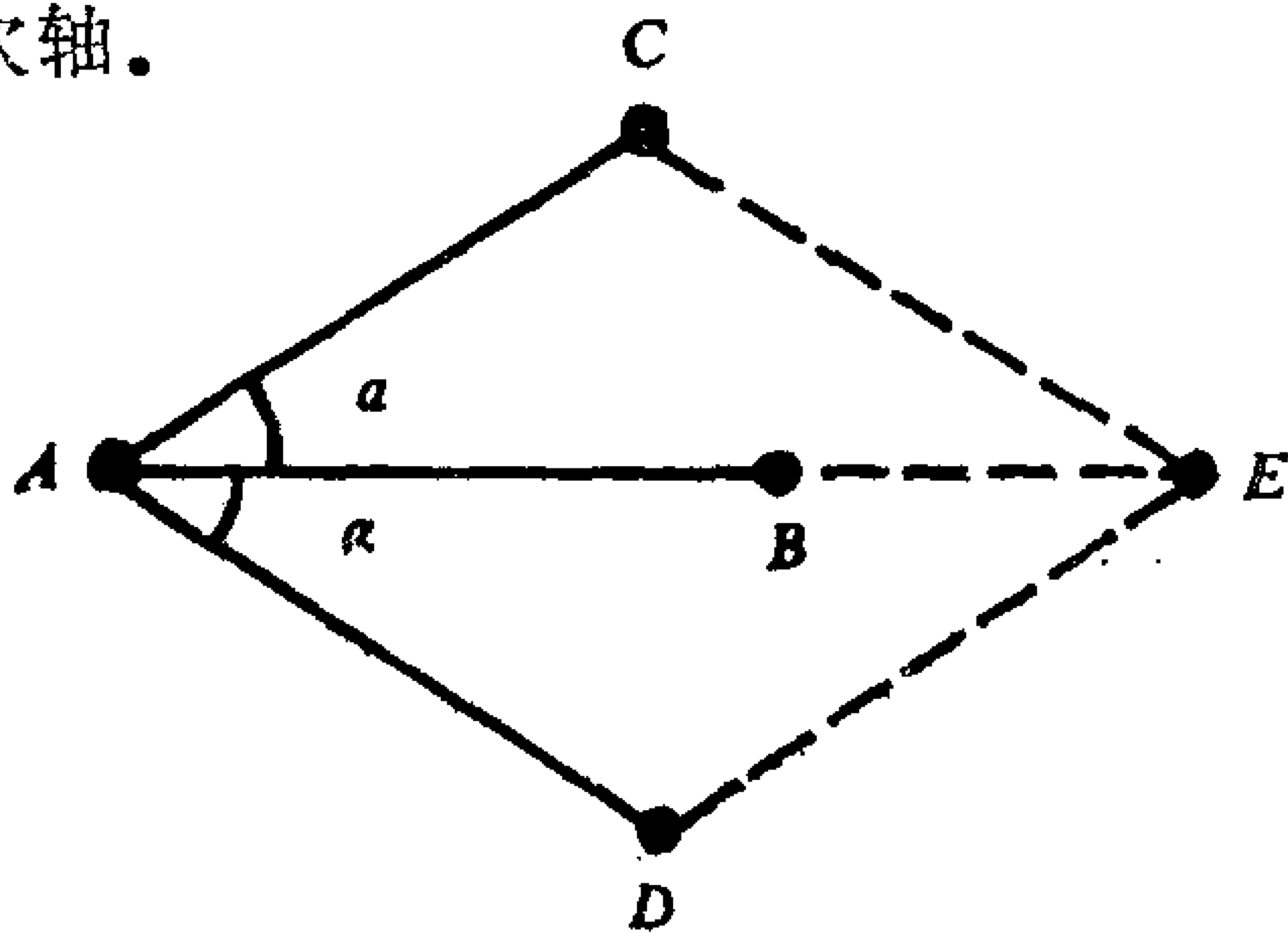


图 3.9 对称性定律的证明

3.3 第二类点对称操作

第二类点对称操作是象转操作，这是反演和旋转相结合的操作。与象转操作相联系的几何要素称为象转对称轴，简称象转轴。晶体中的象转轴也只有5种，它们的符号依次是 $\bar{1}(S_2)$，$\bar{2}(S_1)$，$\bar{3}(S_6)$，$\bar{4}(S_4)$，$\bar{6}(S_3)$。关于括号中的熊夫利符号，我们将在后面给以说明。

所谓反演，是将空间任意一点 xyz 变换到 $\bar{x}\bar{y}\bar{z}$ 的操作，即

$$\{i(C_i)\}(x,y,z)=\begin{bmatrix}-1 & 0 & 0\\ 0 & -1 & 0\\ 0 & 0 & -1\end{bmatrix}\begin{bmatrix}x\\ y\\ z\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}-x\\ -y\\ -z\end{bmatrix}. \qquad (3.3)$$

式中 i 和 C_i 是反演的国际符号和熊夫利符号。因为1次旋转操作是没有操作的操作，所以反演也就是1次象转操作，即 $i(C_i)=\bar{1}(S_2)$。图3.10所示是反演对称的图示，其对称要素称为反演中心或对称中心，重复点数为2。在反演操作下，位于纸面上方掌心向上的右手变换为纸面下方掌心向下的左手，这里有了手性的变化。为了表示这种手性的变化，我们在图示的圆圈中加一个逗点。这种右手与左手的关系称为对形关系，反演操作也称为对形操作。下面将看到，镜象也有同样性质，因而对形关系有时也称为镜象关系。也可以用另一种表述方法来说明两个物体具有对形关

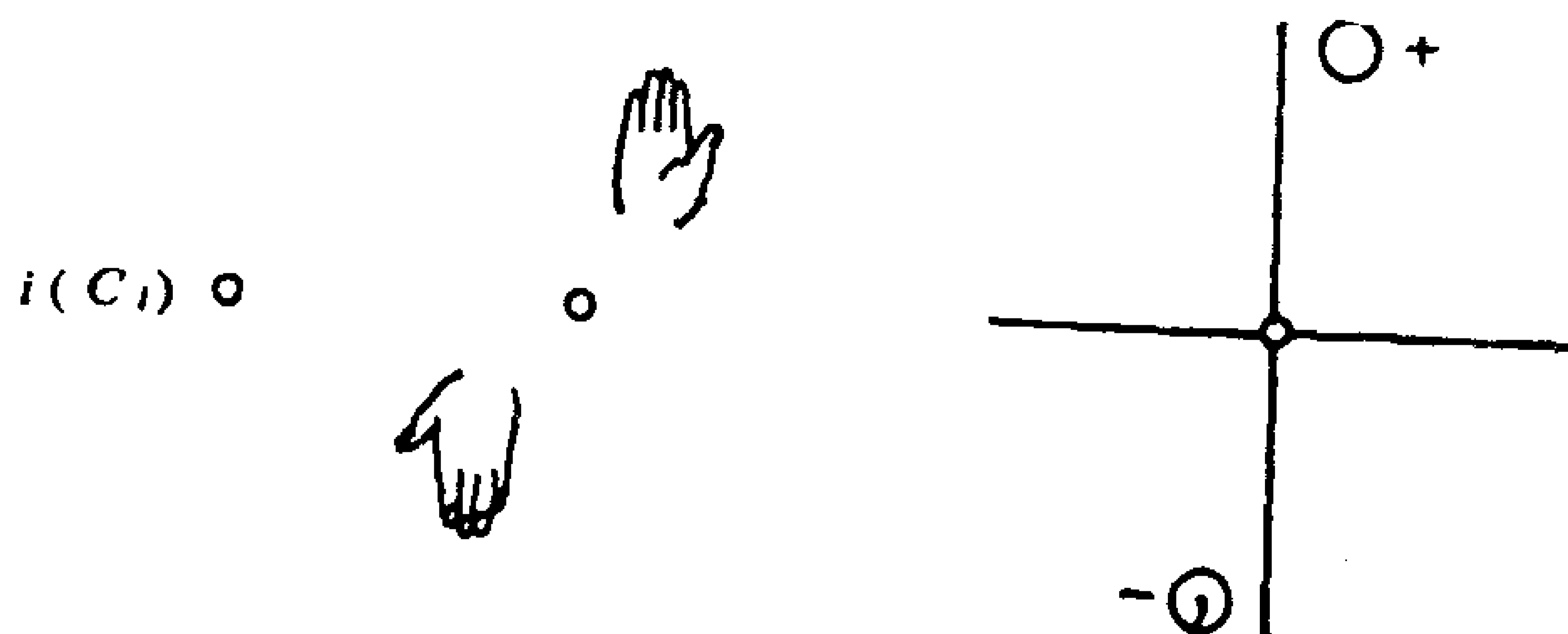


图 3.10 $i(C_i)$图示

系，即这个物体属于右手系，另一个物体属于左手系。镜象反映又称平面反映，与其相关的对称要素是镜面，或称反映面、对称面，重复点数为2。操作方法是：对空间任一给定的点，向镜面作一条垂线并延伸到镜面的另一侧，然后在这条延长线上找一个点，使其到镜面的距离等于原来的点到镜面的距离，如图3.11所示。这里，我们又一次看到手性的变化。图中最右边是以纸面为镜面的图示，反映操作和镜面的国际符号是m，熊夫利符号是σ。实际上，从图3.12我们看到2次象转操作就是反映操作，其对称要素是与反映面垂直的2次象转轴。2次象转操作和2次象转轴的国际符号是$\bar{2}$，熊夫利符号是S_1，所以$m(\sigma)=\bar{2}(S_1)$。

第三个象转操作是3次象转操作，其对称要素是3次象转轴，重复点数为6，如图3.13所示。由图不难看出，3次象转轴可以分解为一个3次旋转轴和一个反演中心，即$\bar{3}=3+i$。因

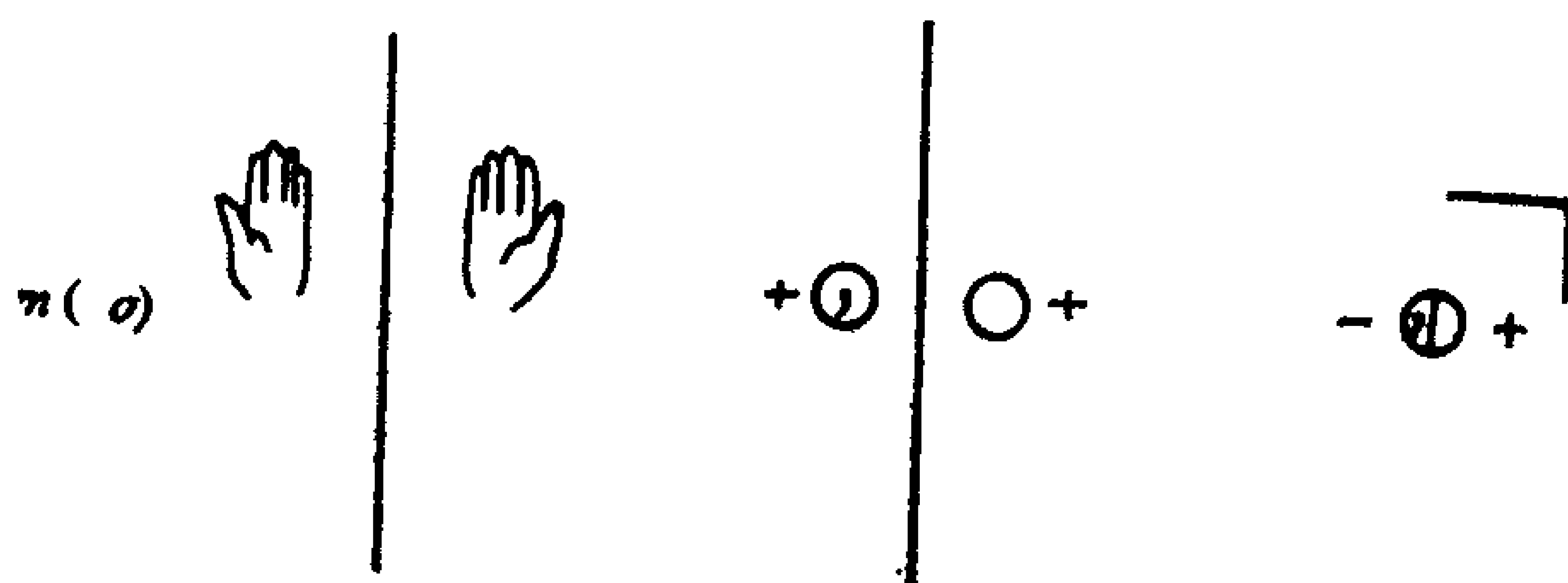


图 3.11 反映操作

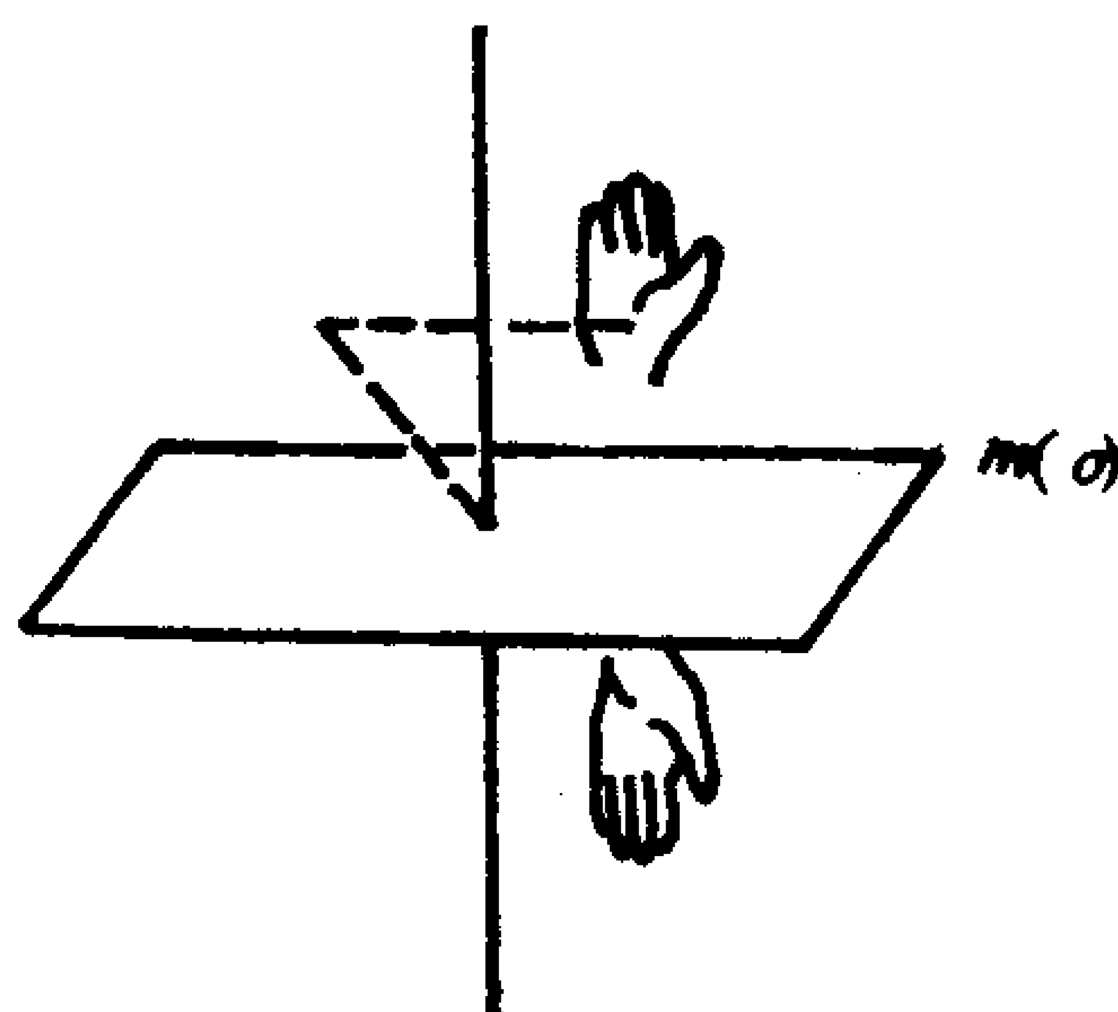


图 3.12 2次象转操作

此，它不是独立的对称要素。

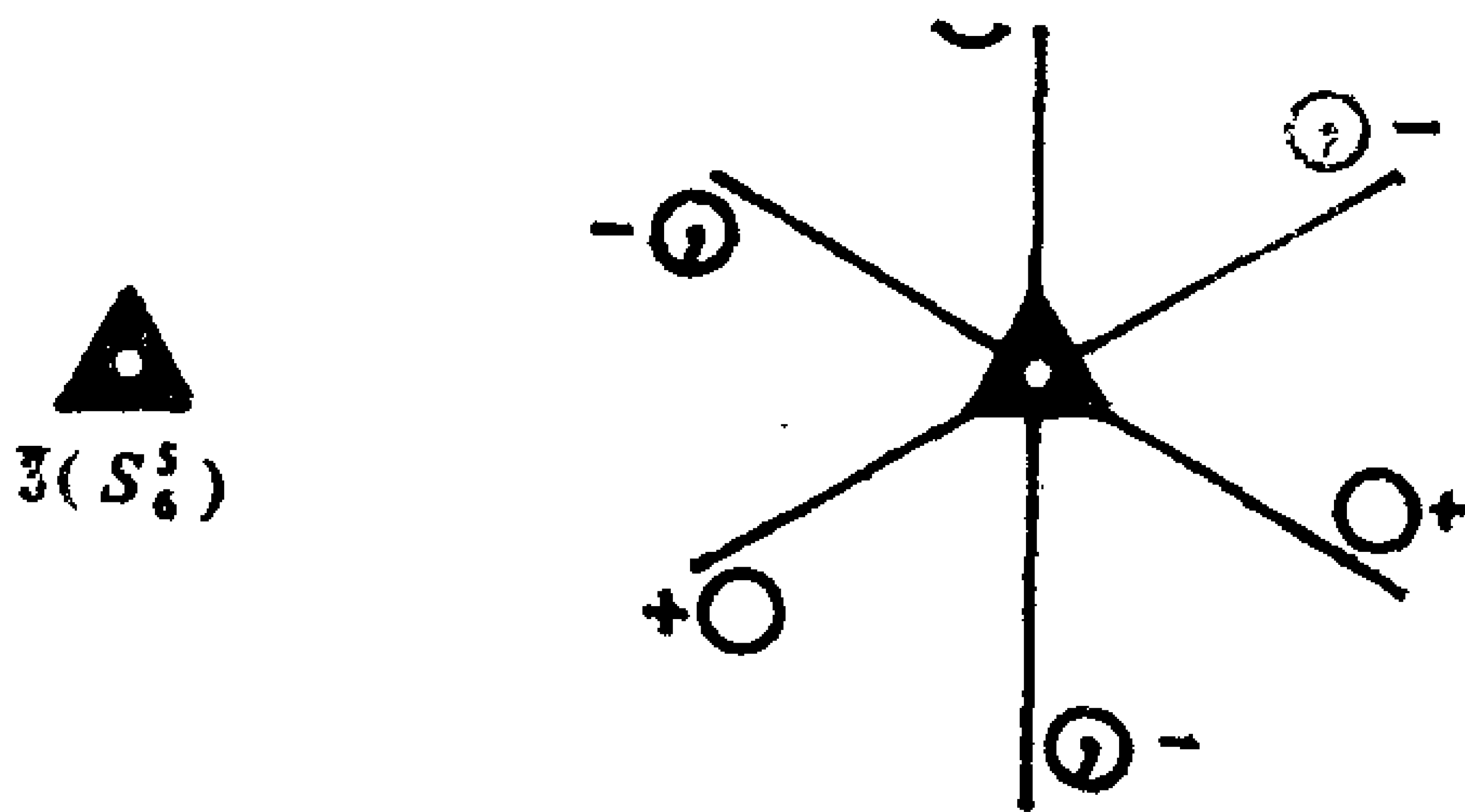


图 3.13　$\bar{3}$ 次象转操作

图 3.14 是 4 次象转轴图示。4 次象转操作是 4 次旋转和反演的连续操作，即$\bar{4}=4\times i$。现在，我们从图中标号为"1"的右手开始，看一看操作的具体过程。将它绕轴线转动 90°，紧接着进行反演，得到标号为"2"的左手；继续进行这种操作，又得到标号为"3"的右手；再进行一次这种操作，又得到标号为"4"的左手；再继续操作，于是回到开始时的右手。至此，图形已经

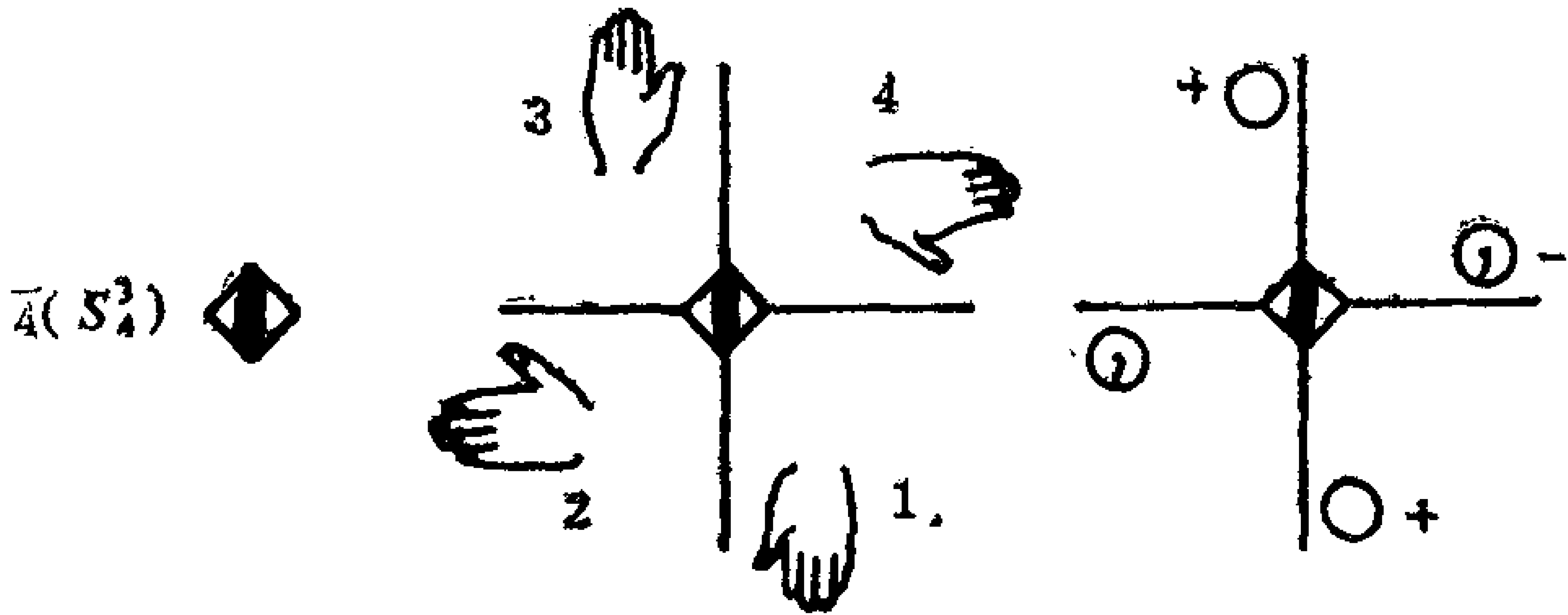


图 3.14　4 次象转操作

完备，重复点数为 4。这里我们看到，$\bar{4}^2(S_4^2)=2(C_2)$，表明隐含一个 2 次旋转轴，但 $\bar{4}$ 不能分解成 2 和另一个对称要素之和。我们还看到，这里既没有单独的 $4(C_4)$，也没有单独的 $i(C_i)$，即 $\bar{4}\neq 4+i$。这一点很重要，说明 $\bar{4}$ 确实是一个独立的对称要素，组成 $\bar{4}$ 操作的两个分操作都不是对称操作。

图 3.15 是 6 次象转轴图示，它的重复点数为 6。与 $\bar{3}$ 相仿，$\bar{6}$ 可以分解为 3 和 m 之和，即 $\bar{6}=3+m$，所以它不是独立的对称要素。

这里，要补充说明一下熊夫利符号。在熊夫利方案中，第二

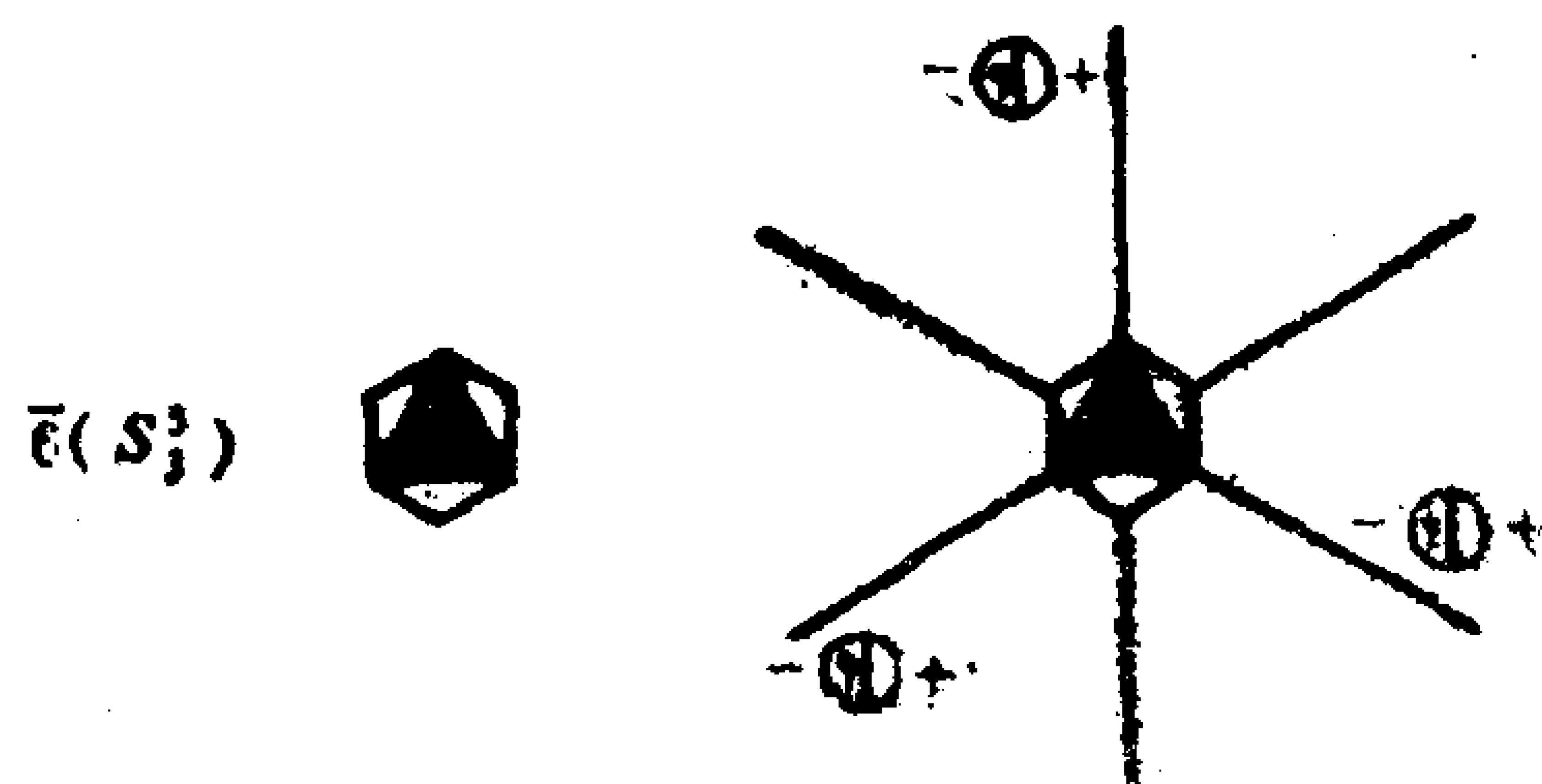


图 3.15　6 次象转操作

类点对称操作是取旋转和反映的连续操作，称为映转操作，相关的对称要素称为映转轴，符号为 $S_n(n=1,2,3,4,6)$.映转轴和象转轴的对应关系如下：

$$S_1,\ S_2,\ S_3,\ S_4,\ S_6;$$

$$\bar{2},\ \bar{1},\ \bar{6},\ \bar{4},\ \bar{3}.$$

映转操作和象转操作对空间一点作用的次序正好相反，只有无所谓次序的 S_1 和 S_2 例外。映转操作和象转操作对应关系如下：

$$\begin{cases} S_3,\ S_3^2=C_3^2,\ S_3^3=\sigma_h,\ S_3^4=C_3,\ S_3^5,\ S_3^6=E; \\ \bar{6}^5,\ \bar{6}^4=6^4,\ \bar{6}^3=m, \bar{6}^2=6^2,\ \bar{6}, \bar{6}^6=1. \end{cases}$$

$$\begin{cases} S_4,\ S_4^2=C_2,\ S_4^3,\ S_4^4=E; \\ \bar{4}^3,\ \bar{4}^2=2,\ \bar{4},\ \bar{4}^4=1. \end{cases}$$

$$\begin{cases} S_6,\ S_6^2=C_3,\ S_6^3=C_i,\ S_6^4=C_3^2,\ S_6^5,\ S_6^6=E; \\ \bar{3}^5,\ \bar{3}^4=3,\ \bar{3}^3=\bar{1},\ \bar{3}^2=3^2,\ \bar{3},\ \bar{3}^6=1. \end{cases}$$

以上两节讨论的是全部点对称操作及其对称要素。我们看到，独立的点对称要素只有 8 个：1，2，3，4，6，i，m，$\bar{4}$。

表 3.1 和表 3.2 给出全部对称面和对称轴的符号，其中包括非点式对称要素的符号。关于非点式对称要素，我们将在后面的章节中介绍。

表 3.1 对称轴符号

名称	符号	图示	滑移量	名称	符号	图示	滑移量
1次旋转轴	1	—	—	4次螺旋轴	4_1		$\frac{1}{4}c$
1次象转轴	$\bar{1}$		—		4_2		$\frac{2}{4}c$
2次旋转轴	2	(⊥于投影面)	—		4_3		$\frac{3}{4}c$
		(∥于投影面)	—	4次象转轴	$\bar{4}$		—
2次象转轴	$\bar{2}$	即镜面	—	6次旋转轴	6		—
2次螺旋轴	2_1	(⊥于投影面)	$\frac{1}{2}c$	6次螺旋轴	6_1		$\frac{1}{6}c$
		(∥于投影面)	$\frac{1}{2}a$ 或 $\frac{1}{2}b$		6_2		$\frac{2}{6}c$
3次旋转轴	3		—		6_3		$\frac{3}{6}c$
3次螺旋轴	3_1		$\frac{1}{3}c$		6_4		$\frac{4}{6}c$
	3_2		$\frac{2}{3}c$		6_5		$\frac{5}{6}c$
3次象转轴	$\bar{3}$		—	6次象转轴	$\bar{6}$		—
4次旋转轴	4		—				

表 3.2 镜面和滑移面

名称	符号	图示 ⊥投影面	图示 // 投影面	滑移量
镜面	m			—
轴滑移面	a			$\frac{1}{2}a$
	b			$\frac{1}{2}b$
	c			$\frac{1}{2}c$
对角滑移面	n			$\frac{1}{2}(a \pm b)$
				$\frac{1}{2}(a \pm c)$
				$\frac{1}{2}(b \pm c)$
				$\frac{1}{2}(a \pm b \pm c)$ *
"金刚石"滑移面	d		$\frac{3}{8}$ $\frac{1}{8}$	$\frac{1}{4}(a \pm b)$
				$\frac{1}{4}(a \pm c)$
				$\frac{1}{4}(b \pm c)$
				$\frac{1}{4}(a \pm b \pm c)$ *

* 仅存在于四方晶系和立方晶系

3.4 点　　群

现在，我们来介绍点对称操作的集合所构成的点群。这里，我们只作介绍而不是证明。晶体学点群共有 32 种，称为 32 种晶体学点群，简称 32 种点群。为什么晶体学点群有 32 种而不是更多或更少？在本章的最后一节中将给以严格的数学推导。现在，我们从只含有旋转轴的群出发来进行介绍。

由前面的讨论可知，晶体的旋转轴只有 5 种，即 $n(C_n)$，其中 $n=1$，2，3，4，6。对于某一个旋转轴 $n(C_n)$，与其相关的对称操作是$\{n, n^2, \cdots, n^h=1\}$或$\{C_n, C_n^2, \cdots, C_n^h=1\}$，其中 $h=n$。这 h 个对称操作构成一个群，h 称为群的阶，这个群的符号和旋转轴的符号相同，即为 $n(C_n)$，而且不难证明，这个群是交换群，也是循环群。熊夫利符号用大写字母 C，就是循环一词的词头。于是，我们得到 5 种循环群。为了对循环群的细节有所了解，现举 $4(C_4)$群为例。图 3.16 所示是点群 $4(C_4)$的极射赤面投影，其中 4 次轴取为 z 方向，表为 4_z，图中 E 为初始点，经操作得到等效点4，4^2，4^3。这些等效点组成点群 $4(C_4)$ 的一般等效点系，这些等效点是对称操作的结果，也是对称操作的代表点，所以一般等效点数等于群的对称操作数，即等于群的阶。不过这里要注意，我们说的是一般等效点系，每一个等效点代表一个对称操作。从几何关系上看，一般等效点都不在对称要素上，相反，如果等效点在某个对称要素上，则会出现一个等效点代表好几个对称操作的情况，于是等效点系的点数将成倍地减少。这称为特殊等效点系。

现在，我们考虑在上述 5 种循环群中加进与旋转轴垂直的 $2(C_2)$ 轴的情况，由此导出 4 种新的点群，称为二面体群。只有 4 种而不是 5 种新的点群，是因为将 $2(C_2)$ 加到 $1(C_1)$ 上得到的是原来已有的循环群 $2(C_2)$。这 4 种二面体群的符号是：$222(D_2)$，$32(D_3)$，$422(D_4)$，$622(D_6)$，这里，熊夫利符号用

大写字母 D，是二面体一词的词头。至于国际符号的含意，需要留到后面介绍。

现在，我们继续讨论几个高次轴的组合。设有一个 C_n 和一个 C_m 相交于 O 点，那么在 C_n 周围必有 n 个 C_m，如图 3.17 所示。

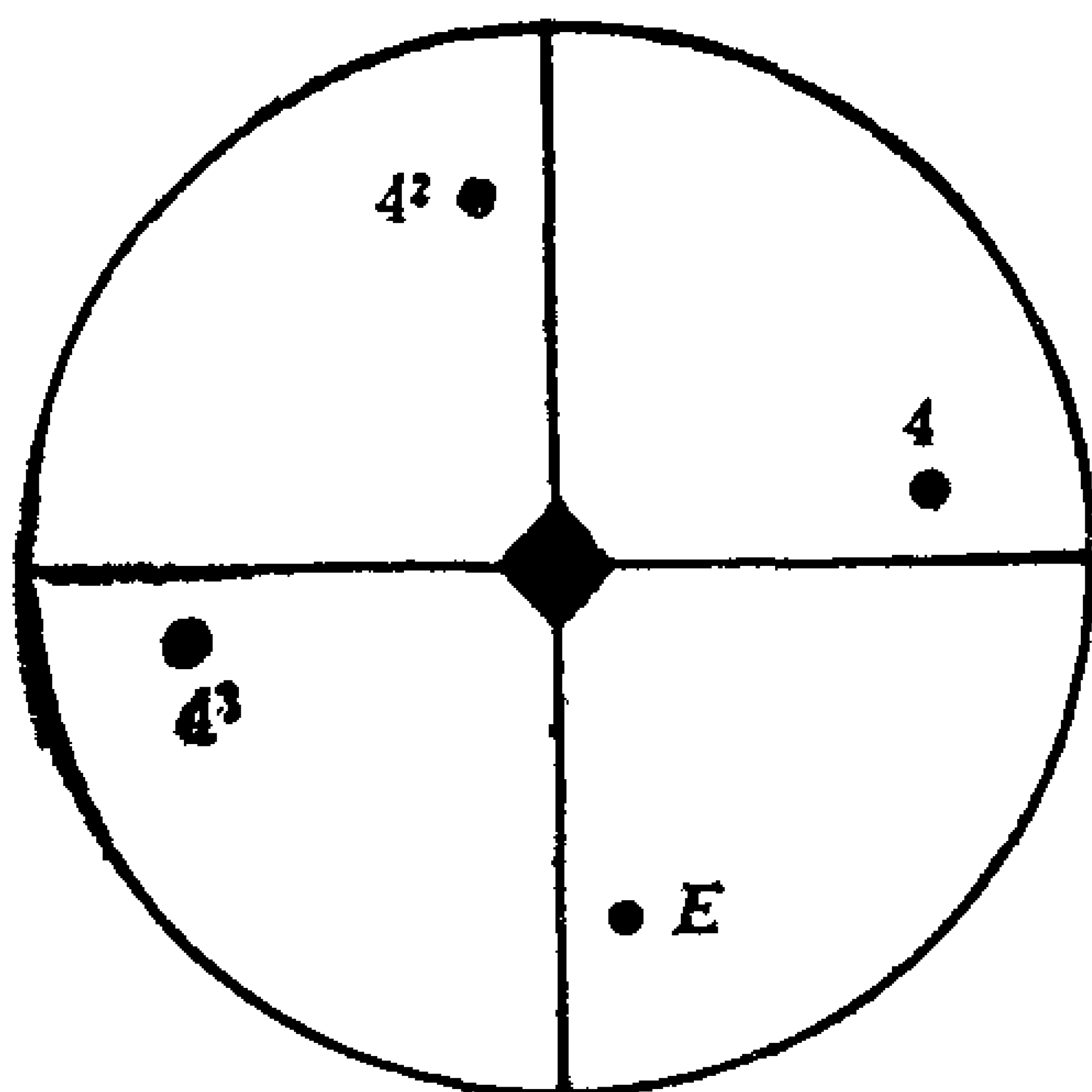


图 3.16 点群4(C_4)的极射赤面投影图

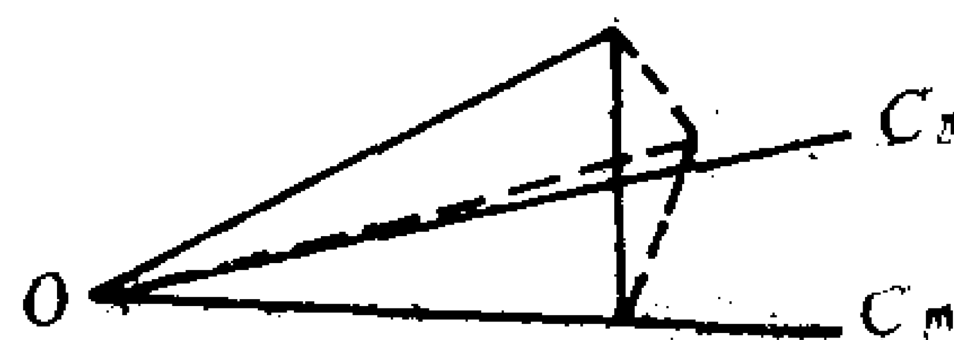


图 3.17 Cm和Cn的组合

在各个 C_m 上取到 O 点等距点，则可联成正 n 边形，每个 C_m 通过一个顶点，从 C_m 看，周围必有 m 个正 n 边形，形成凸向外的 m 面角，如此演译下去，最终将在空间形成一个凸正多面体。由于 m 面角至少需 3 个面，而多面角各个面角之和必须小于360°，所以这个正 n 边形只可能是正三角形、正方形或正五边形。由正三角形可以构成正四面体、正八面体和正二十面体，由正方形可以构成立方体，由正五边形可以构成正十二面体。这 5 种正多面体如图 3.18 所示。但是，由于晶体对称定律的限制，只可能出现正四

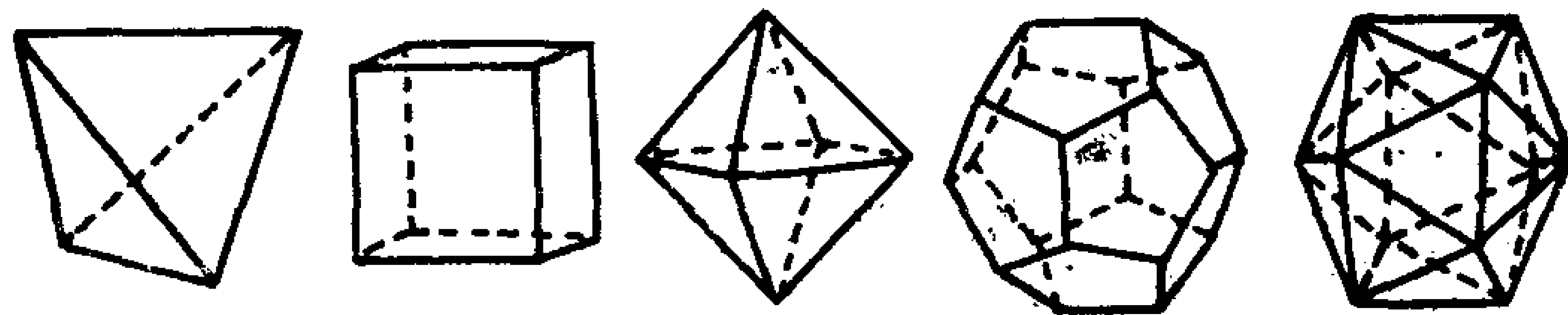


图 3.18 五种正多面体

面体、正八面体和立方体，而正八面体和立方体有相同的对称轴组合，所以高次轴的组合只有两种，构成两种点群：四面体群23(T)和八面体群432(O)，此处 T 是四面体的词头，O 是八面体的词头。

这样，我们共导出11种纯旋转群。

现在，我们将反演中心加进上述11种纯旋转群，将得到11种含有对称中心的新的点群，称为中心对称点群。我们在下面列出了旋转群与中心对称群的对应关系。这里，熊夫利符号的下标中出现的“h”表示有与主轴垂直的（即水平的）反映面，“d”表示有直立的平分 2 次轴交角的反映面。

国 际 符 号

1	2	3	4	6	222	32	422	622	23	432
$\bar{1}$	$2/m$	$\bar{3}$	$4/m$	$6/m$	mmm	$\bar{3}m$	$4/mmm$	$6/mmm$	$m3$	$m3m$

熊 夫 利 符 号

C_1	C_2	C_3	C_4	C_6	D_2	D_3	D_4	D_6	T	O
C_i	C_{2h}	S_6	C_{4h}	C_{6h}	D_{2h}	D_{3d}	D_{4h}	D_{6h}	T_h	O_h

接着，我们从这11种中心对称点群可以找出 10 种子群，其中没有 $\bar{1}(C_i)$，但有除了纯旋转以外的其它对称操作。所谓子群，是由母群中一部分元素组成的群，而一个母群可能有若干个子群。当然，这些子群也都符合群的数学定义。下面列出这10种子群及其所属的母群，熊夫利符号下标中出现的“v”表示有包含主轴的直立的反映面。

国 际 符 号

m	mm_2	$\bar{4}$	$\bar{4}2m$	$4mm$	$3m$	$\bar{6}$	$\bar{6}m2$	$6mm$	$\bar{4}3m$
$2/m$	mmm	$4/m$	$4/mmm$		$\bar{3}m$	$6/m$	$6/mmm$		$m3m$

熊 夫 利 符 号

C_{1h}	C_{2v}	S_4	D_{2d}	C_{4v}	C_{3v}	C_{3h}	D_{3h}	C_{6v}	T_d
C_{2h}	D_{2h}	C_{4h}	D_{4h}		D_{3d}	C_{6h}	D_{6h}		O_h

至此，我们导出了全部32种点群。

附录B 给出了关于 32 点群的资料。图 3.19 给出了确定某一晶体属于何种点群的程序图。不过程序图中不包括 T，T_h，T_d，O，O_h点群。这 5 种点群都有 4 个 3 次轴，可以根据这一特征把它们分出来。

3.5 点对称操作的乘法运算

上一节我们介绍了全部 32 种晶体学点群，但是我们还没有从群的数学定义来考查它们是否符合群的定义，为此，需要进行群元素的乘法运算，即点对称操作的乘法运算。现在，我们以点群 $422(D_4)$ 为例来介绍此种乘法运算。

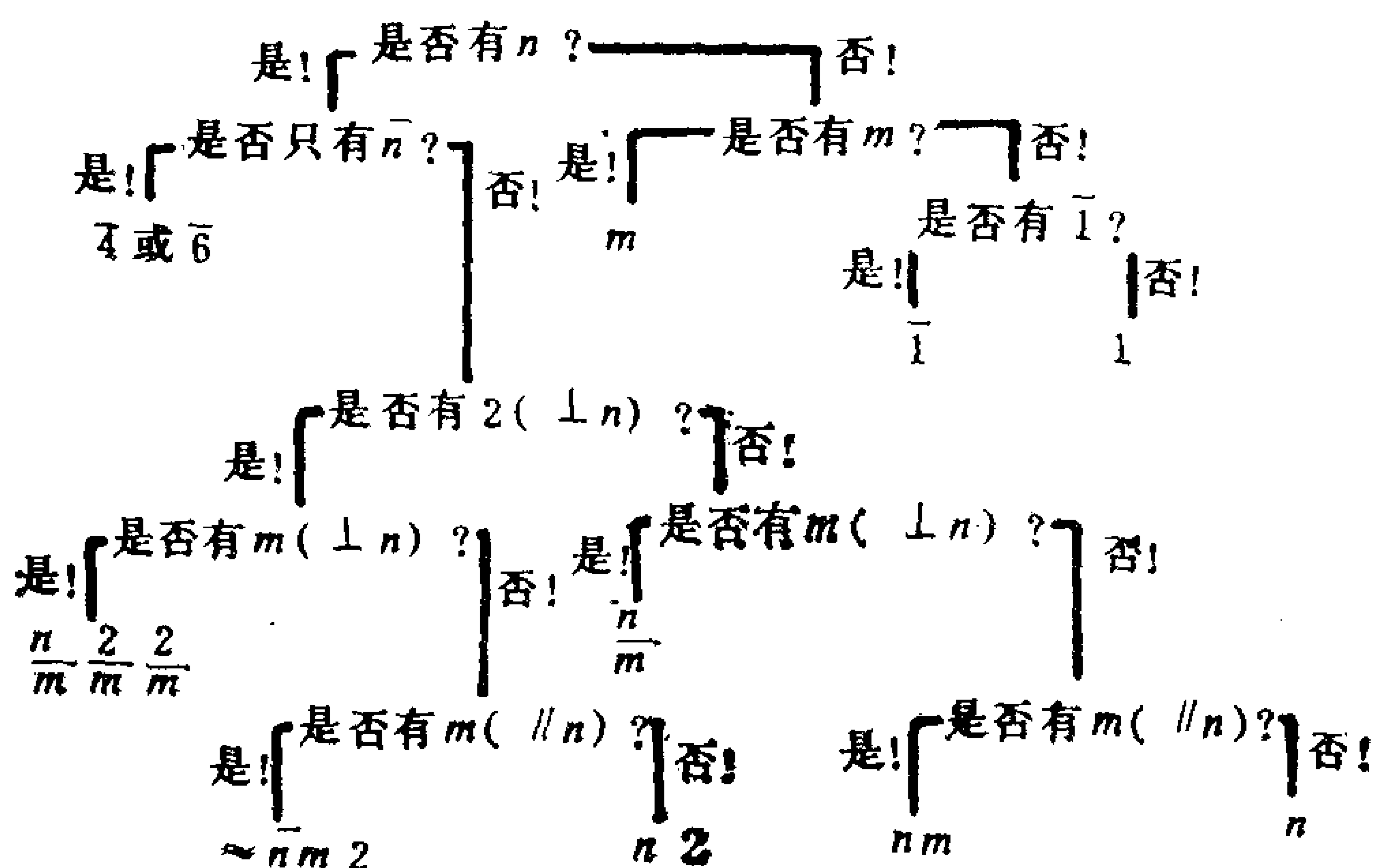


图 3.19 确定某一物体点群的程序图

图 3.20 所示是点群 $422(D_4)$ 的极射赤面投影图，图中的对称要素用一个下标表示它的方向，例如 4_z 是沿 z 方向（即[001]方向）的 4 次旋转轴，2_{xy} 是沿 x，y 分角线方向（即 [110] 方向）的 2 次旋转轴，等等。图中的等效点同时是对称操作的代表点，这给在极射赤面投影图上进行对称操作的乘法运算带来方便。例如，$2_y 4_z^2$ 可视为对称操作 2_y 对等效点 4_z^2 的操作，于是我们从图中看到操作的结果是 2_x，即 $2_y 4_z^2 = 2_x$。这种方法也可用于多种对称操作的连乘，例如 $4_z 2_y 4_z^2$，我们从图中看到，等效点 4_z^2 经 2_y 操作到 2_x，再经 4_z 操作到 2_{xy}，所以 $4_z 2_y 4_z^2 = 2_{xy}$。其它可依此类推。

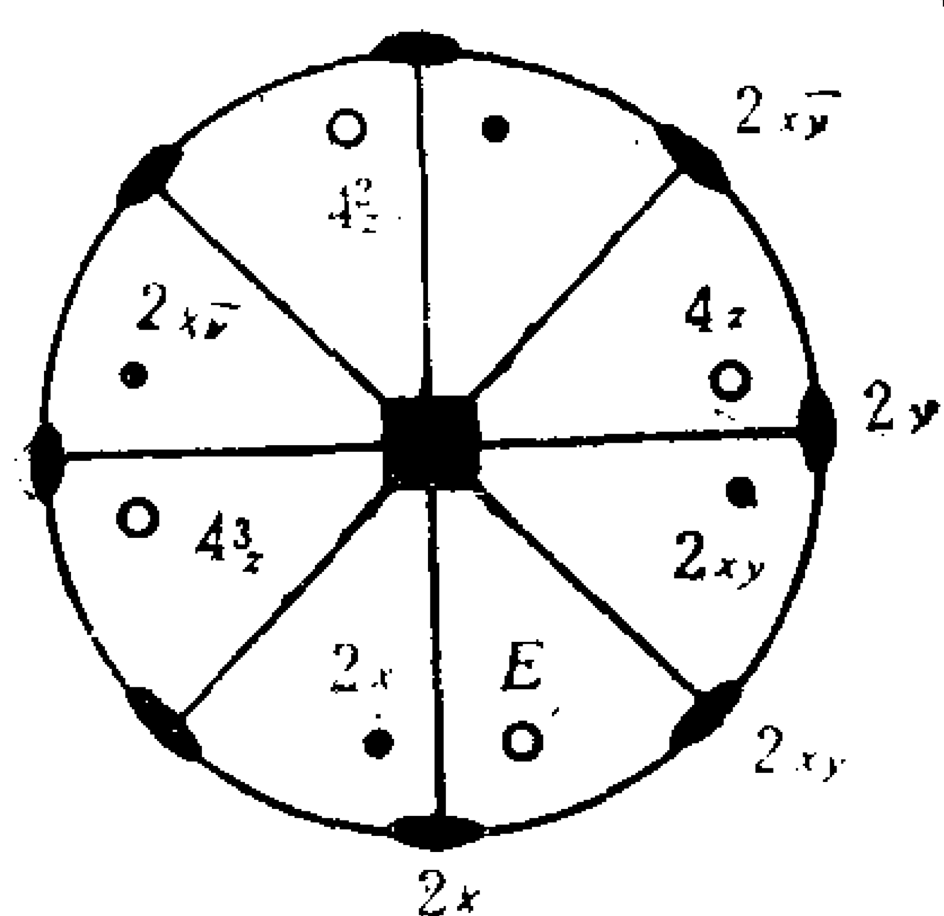


图 3.20 点群422(D_4)的等效点系和对称操作

极射赤面投影图上的乘法运算可以用来帮助我们编排群的乘法表和群的分类表。例如点群 422(D_4)，按上述方法我们可以排出乘法表，如表 3.3 所示。于是，我们看到：（1）任意两个对称操作相乘仍为群内的对称操作；（2）有恒等操作 E；（3）每个对称操作都有逆操作，如4_z和4_z^3互为逆操作，其它操作的逆操作就是它自身；（4）对称

表 3.3 点群 422(D_4)乘法表

	E	4_z	4_z^2	4_z^3	2_x	2_y	2_{xy}	$2_{x\bar{y}}$
E	E	4_z	4_z^2	4_z^3	2_x	2_y	2_{xy}	$2_{x\bar{y}}$
4_z	4_z	4_z^2	4_z^3	E	2_{xy}	$2_{x\bar{y}}$	2_y	2_x
4_z^2	4_z^2	4_z^3	E	4_z	2_y	2_x	$2_{x\bar{y}}$	2_{xy}
4_z^3	4_z^3	E	4_z	4_z^2	$2_{x\bar{y}}$	2_{xy}	2_x	2_y
2_x	2_x	$2_{x\bar{y}}$	2_y	2_{xy}	E	4_z^2	4_z^3	4_z
2_y	2_y	2_{xy}	2_x	$2_{x\bar{y}}$	4_z^2	E	4_z	4_z^3
2_{xy}	2_{xy}	2_x	$2_{x\bar{y}}$	2_y	4_z	4_z^3	E	4_z^2
$2_{x\bar{y}}$	$2_{x\bar{y}}$	2_y	2_{xy}	2_x	4_z^3	4_z	4_z^2	E

操作的乘法满足结合律，例如

$$4_z(2_x2_y)=4_z4_z^2=4_z^3,\quad (4_z2_x)2_y=2_{xy}2_y=4_z^3,$$

二者相等，其它类推。以上结果表明422(D_4)完全符合群的数学定义。

关于在极射赤面投影上进行对称操作的乘法运算，上述点群422(D_4)是一个比较简单的例子。在立方点群中，这种运算稍为

复杂些，现在对此再作一点补充说明。

立方点群中，除了有平行或垂直于坐标轴的对称要素之外，还有〈110〉和〈111〉方向的对称要素.对称操作最多的是 $m3m(O_h)$ 点群，有48个对称操作。对此，我们需要在图3.21所示的极射赤面投影图上进行运算。首先，用3个{100}面和6个{110}面投影线将基圆分为48个相互等效的三角区。注意，图中画出的是对应于北半球的24个三角区，而对应于南半球的24个三角区图形相重，但在图的背面，未能画出。于是，所有对称要素的投影点都在这些分区线的交点上。例如，图中给出的一个3次对称轴是[111]方向的，它是6个三角区的交点，每个三角区的顶角都是60°。

现在，我们看这个[111]方向的3次轴对 P，Q，R，S 各点的操作。对 P 点的操作最简单，绕轴右转120°得 CP，绕轴反转120°得 $C^{-1}P$。这里，我们用 C 代表3次旋转操作。对 Q 点的操作可以用数三角区数目的方法找到结果。由3次轴所在点沿弧线向左数去，Q 点在弧线右侧第四个三角区，绕3次轴右转120°，CQ 应在3次轴右下方直线右侧的第四个三角区，于是得背面的 CQ 点。仿此，绕3次轴左转120°，在上行弧线右侧第四个三角区得 $C^{-1}Q$ 点。3次轴对 R 和 S 点的操作可以依此类推。不过要注意的是，当沿弧线前进到背面时，应沿另一条相对的弧线前进，并改为数另一侧的三角区。请读者自己验证一下 CR，$C^{-1}R$，CS 和 $C^{-1}S$ 各点位置。

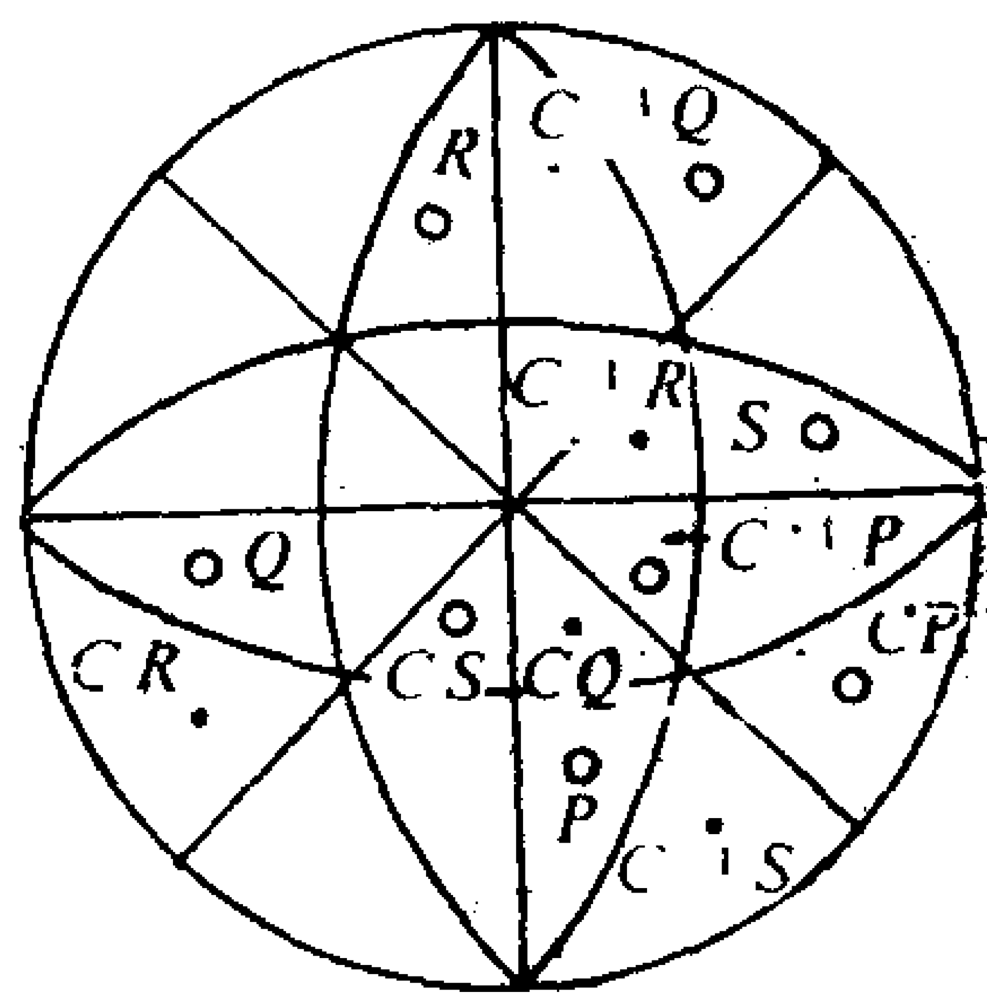


图 3.21 立方点群中对称操作的运算

除了利用极射赤面投影进行对称操作的乘法运算之外，还有其它方法，比如矩阵方法、琼斯符号方法、赛兹算符方法等。

矩阵方法是群论中常用的方法。它的突出优点在于由矩阵的迹可以直接排出群的特征标表。前已指出，在取定的坐标系中，

每一种操作所代表的空间变换都可以表为一个矩阵。于是，连续操作就是连续的空间变换，从而可以用矩阵乘法进行运算。

附录C 列出了各种点操作的矩阵。其中，矩阵前面给出的方向指数是指对称轴的方向，标以“H”的是专用于六角坐标系的。

现在，我们再一次看看点群422(D_4)中对称操作的运算，例如 2_x4_z 的运算。由附录C 查出它们的矩阵表达式，列出矩阵运算式如下：

$$\{2_x\}\{4_z\}=\begin{bmatrix}1 & 0 & 0\\ 0 & -1 & 0\\ 0 & 0 & -1\end{bmatrix}\begin{bmatrix}0 & -1 & 0\\ 1 & 0 & 0\\ 0 & 0 & 1\end{bmatrix}$$

$$=\begin{bmatrix}0 & -1 & 0\\ -1 & 0 & 0\\ 0 & 0 & -1\end{bmatrix}=\{2_{x\bar{y}}\}, \qquad (3.4)$$

这与前面利用极射赤面投影所得结果相同。

琼斯符号是一种更为简洁的运算符号，算符R的琼斯符号就是它作用于一般点(x,y,z)的结果。例如，在422(D_4)中，2_x 的琼斯符号由下式确定，

$$\{2_x\}\boldsymbol{r}=\begin{bmatrix}1 & 0 & 0\\ 0 & -1 & 0\\ 0 & 0 & -1\end{bmatrix}\begin{bmatrix}x\\ y\\ z\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}x\\ -y\\ -z\end{bmatrix}, \qquad (3.5)$$

表为$(x,-y,-z)$。这表示，在它的作用下，第一个坐标不变，第二和第三坐标变号。仿此，4_z的琼斯符号表为$(-y,x,z)$，表示第一坐标变为第二坐标负值，第二坐标变为第一坐标，第三坐标不变。于是

$$\{2_x\}\ \{4_z\}=(x,-y,-z)(-y,x,z)$$

$$=(-y,-x,-z)=\{2_{x\bar{y}}\} \qquad (3.6)$$

结果与前面相同。

子群的概念已经在前一节做了介绍，其关键是要在母群中找

出一组具有封闭性的对称操作，这可以用乘法追踪的方法进行。现在，我们仍以点群422(D_4)为例，分析其中有哪些子群。这个母群有8个元素，其乘法表如表3.1所示。若将E和4_z相乘得4_z，而后$4_z 4_z = 4_z^2$，$4_z 4_z^2 = 4_z^3$，$4_z 4_z^3 = E$，可见$\{E, 4_z, 4_z^2, 4_z^3,\}$是一个封闭组，组成一个子群。仿此，不难找到其它几个封闭组：$\{E, 2_x\}, \{E, 2_y\}$，$\{E, 2_{xy}\}$，$\{E, 2_{x\bar{y}}\}$，它们各成一个子群。于是，我们看到422(D_4)共有5个子群，1个4(C_4)群和4个2(C_2)群。

群内 元素可以按其共轭性质分类。如果A，B，X都是群的元素，而$X^{-1}AX = B$，则称A和B为共轭元素。一组相互共轭的元素合起来称为一个共轭类，简称类，类在群论中也是一个很重要的概念。属于同一个类的元素，其矩阵的迹相等，从而在群的特征标表中，它们被归属于同一组，有相同的性质。

确定群所含的类的方法如下：作$X^{-1}AX$运算，使X遍及群内所有元素，所得结果的集合即为一个类。这种3个元素的连乘用上述几种方法都很方便。例如，点群422(D_4)的分类结果如表3.4所示，共分为5类：$\{E\}, \{4_z^2\}, \{4_z, 4_z^3\}, \{2_x, 2_y\}, \{2_{xy}, 2_{x\bar{y}}\}$

表 3.4 点群 422(D_4)的类

	E	4_z	4_z^2	4_z^3	2_x	2_y	2_{xy}	$2_{x\bar{y}}$	类
$X^{-1}EX$	E	E	E	E	E	E	E	E	$\{E\}$
$X^{-1}4_z^2X$	4_z^2	4_z^2	4_z^2	4_z^2	4_z^2	4_z^2	4_z^2	4_z^2	$\{4_z^2\}$
$X^{-1}4_zX$	4_z	4_z	4_z	4_z	4_z^3	4_z^3	4_z^3	4_z^3	$\{4_z, 4_z^3\}$
$X^{-1}2_xX$	2_x	2_y	2_x	2_y	2_x	2_x	2_y	2_y	$\{2_x, 2_y\}$
$X^{-1}2_{xy}X$	2_{xy}	$2_{x\bar{y}}$	2_{xy}	$2_{x\bar{y}}$	$2_{x\bar{y}}$	$2_{x\bar{y}}$	2_{xy}	2_{xy}	$\{2_{xy}, 2_{x\bar{y}}\}$

3.6 劳 厄 群

单晶体的 X 射线衍射的一个特征是相干衍射效应具有中心对称性，即使这种晶体本身没有中心对称性也是如此。因此，根据 X 射线衍射相不大可能分辨是否有中心对称性。这就意味着用 X射

表 3.5 11 种 劳 厄 群

国际符号

三斜	单斜	四方	三方	六方	立方
1	2	4	3	6	23
$\bar{1}$	m	$\bar{4}$	$\bar{3}$	$\bar{6}$	
	$2/m$	$4/m$		$6/m$	$m3$
	正交				
	222	422	32	622	432
		$4mm$		$6mm$	
	$mm2$	$\bar{4}2m$	$3m$	$\bar{6}m2$	$\bar{4}3m$
	mmm	$4/mmm$	$\bar{3}m$	$6/mmm$	$m3m$

熊夫利符号

三斜	单斜	四方	三方	六方	立方
C_1	C_2	C_4	C_3	C_6	T
C_i	C_{1h}	S_4	S_6	C_{3h}	
	C_{2h}	C_{4h}		C_{6h}	T_h
	正交				
	D_2	D_4	D_3	D_6	O
		C_{4v}		C_{6v}	
	C_{2v}	D_{2d}	C_{3v}	D_{3h}	T_d
	D_{2h}	D_{4h}	D_{3d}	D_{6h}	O_h

线衍射方法只能区分出11种中心对称点群，称为11种劳厄群，这11种劳厄群是由32种点群合并而来。例如点群 4(C_4)和$\bar{4}$(S_4)，由于中心对称性的加入，它们的 X 射线衍射相和点群 4/m(C_{4h})的相同。因此，它们被合并到劳厄群 4/m(C_{4h})中来。表 3.5 列出了 11 种劳厄群以及合并到这些劳厄群中来的有关点群，每一个方框中最后一个是劳厄群。

3.7 点群的数学推导

现在，我们来回答为什么有32种晶体学点群而不是更多或更少的问题。前已证明，晶体的点对称要素有 1，2，3，4，6，i，m，$\bar{3}$，$\bar{4}$，$\bar{6}$，共 10 种。从数学观点看，似乎它们的组合方式有无穷多种，但实际上，由于晶体空间点阵的限制以及对称要素组合定理的要求，它们的组合却不是任意的。当然，对于点对称操作的集合所构成的点群，还要求所有点对称要素交于一点。空间点阵的限制表现为晶体对称轴定理，它要求对称要素的组合不能产生违反对称轴定理的对称要素。至于对称要素组合定理，正是从数学上严格推导 32 种晶体学点群的出发点。

最基本的对称要素组合定理是欧拉定理。

欧拉定理 任意两个旋转轴相交，一定产生第三个通过这个交点的新的旋转轴。新旋转轴的操作等于前两个旋转操作之积，而新旋转轴的轴次以及它和前两个旋转轴的交角决定于前两个旋转轴的轴次和它们之间的交角。

如图 3.22，设OA，OB为两个旋转轴，基转角依次为 α 和β，它们之间交角为 w。在球面上我们总可以找到一点C，它在OB旋转轴顺时针旋转操作下变换到C'，而后在OA旋转轴顺时针旋转操作下，C' 又回到C。因此，在两个旋转轴的连续操作下，OC是一条不动的直线。但与此同时，在两个旋转轴的连续操作下，B 变换到B'。因此，两个旋转轴连续操作的效果等于以 OC 为旋

转轴直接对 B 操作的效果。即 OC 是新产生的第三个旋转轴。令 OC 的基转角为 γ，OC 与 OA，OB 之间交角为 v 和 u，则由球面三角公式（参阅附录 D）可证明有

$$\cos\frac{\gamma}{2}=\cos\frac{\gamma}{2}\cos\frac{\beta}{2}-\sin\frac{\alpha}{2}\sin\frac{\beta}{2}\cos w, \tag{3.7}$$

$$\cos v=\frac{\cos\frac{\beta}{2}-\sin\frac{\alpha}{2}\cos\frac{\gamma}{2}}{\sin\frac{\alpha}{2}\sin\frac{\gamma}{2}}, \tag{3.8}$$

$$\cos u=\frac{\cos\frac{\alpha}{2}-\cos\frac{\beta}{2}\cos\frac{\gamma}{2}}{\sin\frac{\beta}{2}\sin\frac{\gamma}{2}}. \tag{3.9}$$

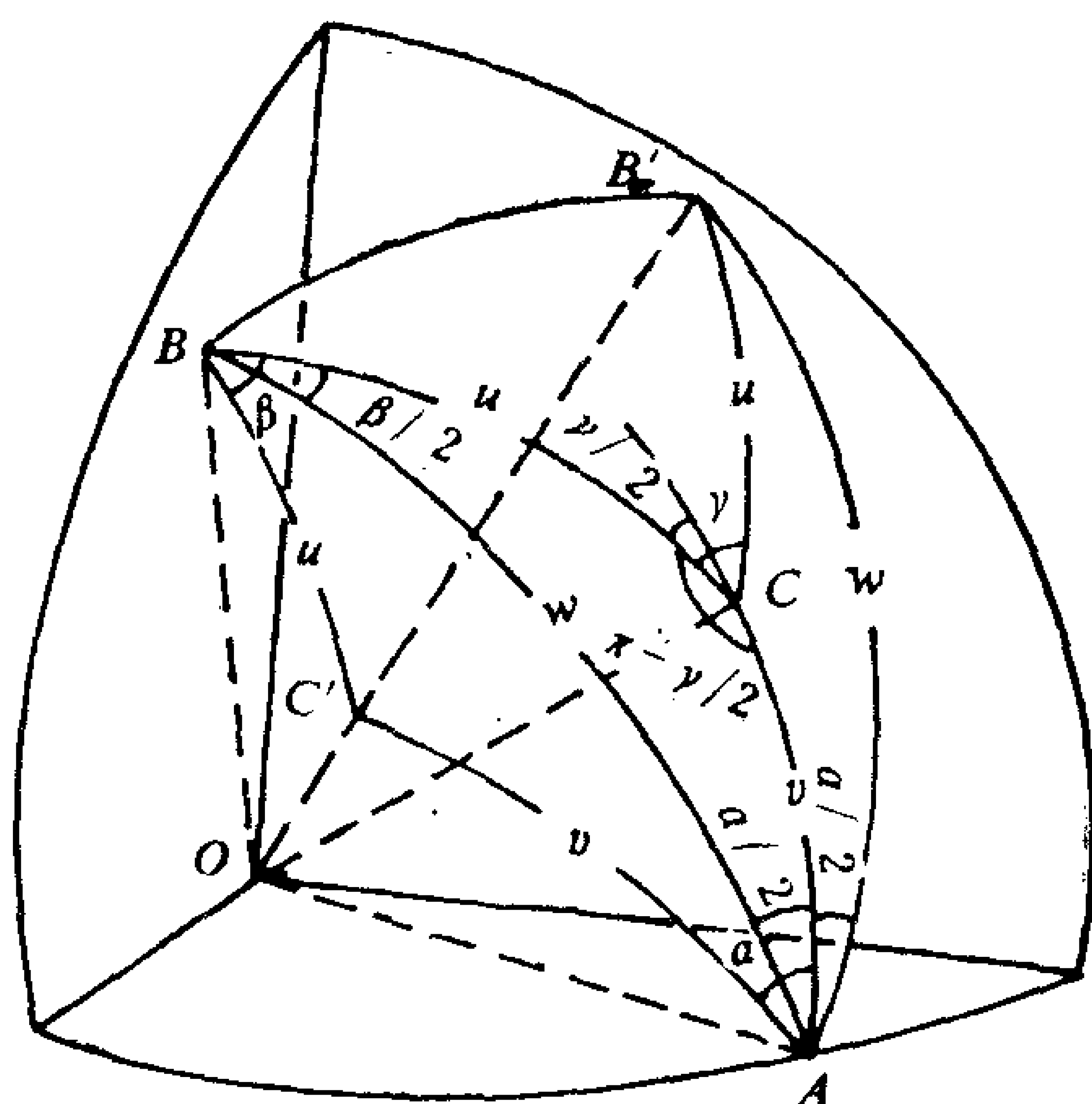


图 3.22 欧拉定理的证明

欧拉定理是最基本的对称要素组合定理，其它所有的对称要素组合定理都是欧拉定理在特定条件下的特殊形式。

欧拉定理同样也适用于象转轴。当两个象转轴组合时，由于两次手性变化等于手性不变，因而产生的是旋转轴，而当一个象

转轴和一个旋转轴组合时，则产生的是象转轴。

下面，我们给出几个具体形式的对称要素组合定理。在讨论中，我们将采用极射赤面投影方法，它将使讨论过程更加清晰。

定理 1 旋转轴与旋转轴的组合。一个 n 次轴和一个与之垂直的 2 次轴相交，则必有 n 个与之垂直的 2 次轴。

图 3.23 是直立的 4 次轴和水平的 2 次轴相交的投影图。现在，我们取一个一般点，如图(a)中所示；现在用 4 次轴对此点操

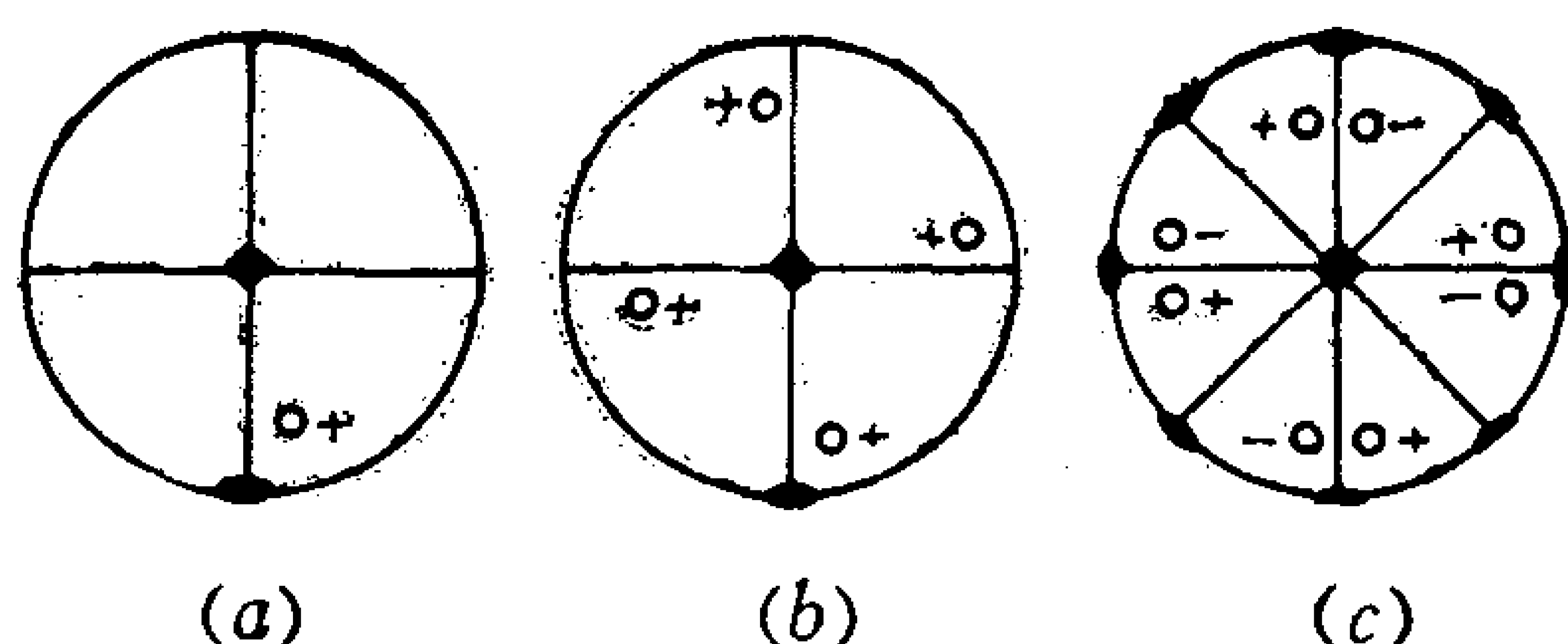


图 3.23 4 次轴和与其垂直的2次轴的组合情况

作，于是共计得到 4 个纸面上方的点，如(b)所示；然后再用 2 次轴对这 4 个点操作，于是又得到 4 个位于纸面下方的点。从这 8 个点的相互关系，不难看出共有 4 个与 4 次轴垂直的 2 次轴，如(c)所示。其它n次轴与 2 次轴相交的情况可以仿此论证。

作为上述命题的推论，如果一个 2 次旋转轴和另一个 2 次旋转轴相交，交角为 $\alpha = 360°/m$，则必有一个基转角为 2α 的n次旋转轴，此处 $n = m/2$，并且垂直于这两个 2 次轴。对于晶体，由于对称定律的限制，m 为不大于 12 的偶数。

定理 2 旋转轴与反映面的组合。一个 n 次旋转轴若在一个反映面内，则必有 n 个反映面，它们的交线即为 n 次轴的轴线。

图 3.24 所示是一个直立的 4 次轴在一个直立的反映面内的组合情况，与图 3.23 不同，此处等效点都在纸面上，而且有手性变化。不难看出，此处共有 4 个反映面，交线是 4 次轴。

其它 n 次轴在反映面内的组合情况可以仿此论证。

定理 3 反映面与反映面的组合。两个反映面相交，交角为

α，则交线是基转角为 2α 的 n 次旋转轴。这一命题的论证请读者完成。

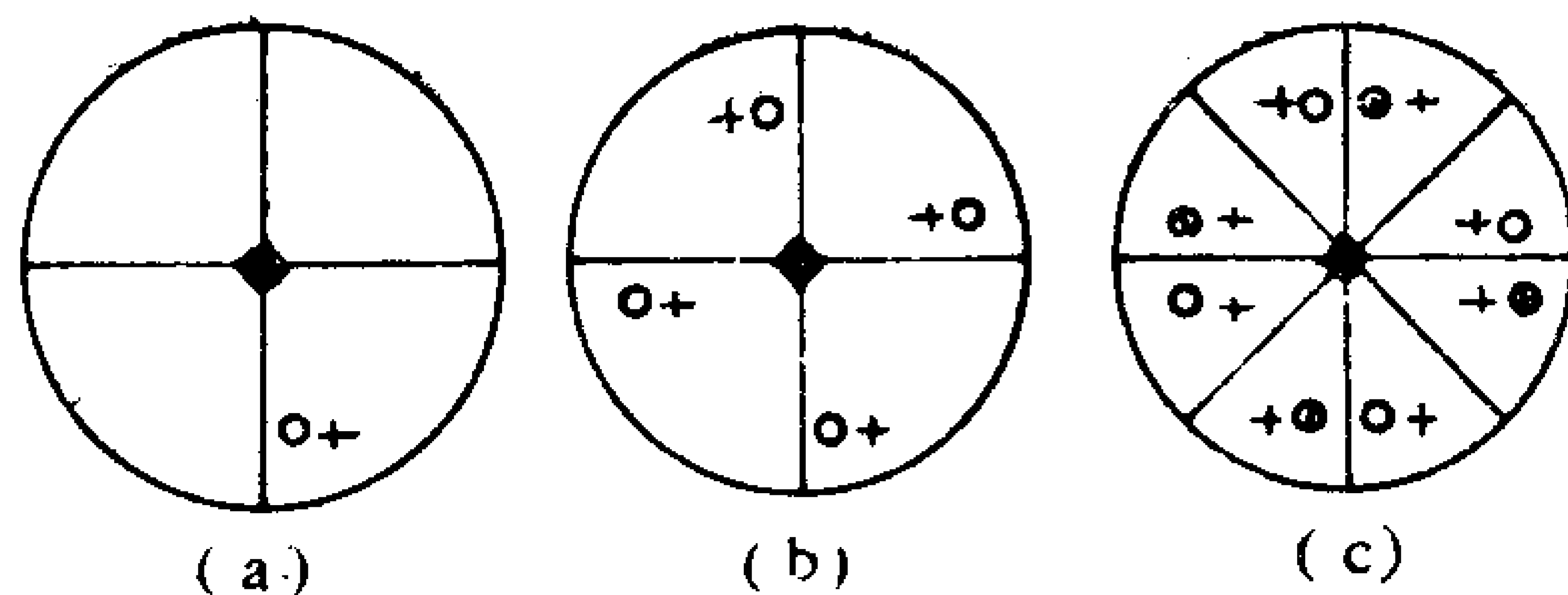


图 3.24　4 次轴在一个反映面内的组合情况

定理 4　旋转轴与反演中心的组合。偶次旋转轴上若有反演中心，则必有与旋转轴垂直并通过反演中心的反映面。这一命题也留给读者去论证。

定理 5　反映面与反演中心的组合。反映面内若有反演中心，则必有垂直于反映面并通过反演中心的 2 次旋转轴。这一命题也不难证明。

从以上讨论中，我们看到极射赤面投影是很有用的，它对以上组合定理的论证给出了相当清晰而简洁的图象。在以后的讨论中，我们还将用到极射赤面投影方法。

现在，我们来论证一切可能的晶体学点群共有 32 种。为此，我们要分析点对称要素组合的所有可能情况。

首先，我们分析相同的两个 n 次轴的组合。如图 3.25(a) 所示，设$\overline{OA}$和$\overline{OB}$为交于O点的两个基转角为 α_n 的 n 次轴，它们可由第三个对称要素的作用而相互重合，而 O,A,B均为晶体中的格点，$\overline{OA}=\overline{OB}$。现将$\overline{OB}$轴作用于$\overline{OA}$，得$\overline{OC}$；再将$\overline{OA}$轴作用于$\overline{OB}$，得$\overline{OD}$。显然，$\overline{OC}=\overline{OA}=\overline{OB}=\overline{OD}$，而$C$，$D$也是格点；并且$\overline{AD}=\overline{AB}=\overline{BC}$，$A,B,C,D$四点共面。设$\overline{OA}$与$\overline{OB}$之间交角为 w_n，则$\angle AOD=\angle BOC=\angle AOB=w_n$。通过$A,C$作垂直于$\overline{OB}$的平面，交$\overline{OB}$于$E$点，如图 3.25(b)所示，则$\angle AEC$等于基转角 α_n。令$\angle ABC=\varepsilon$，则在等腰三角形 ABC 中有

$$\sin\frac{\varepsilon}{2}=\frac{\overline{AC}}{2}\Big/\overline{BC} \tag{3.10}$$

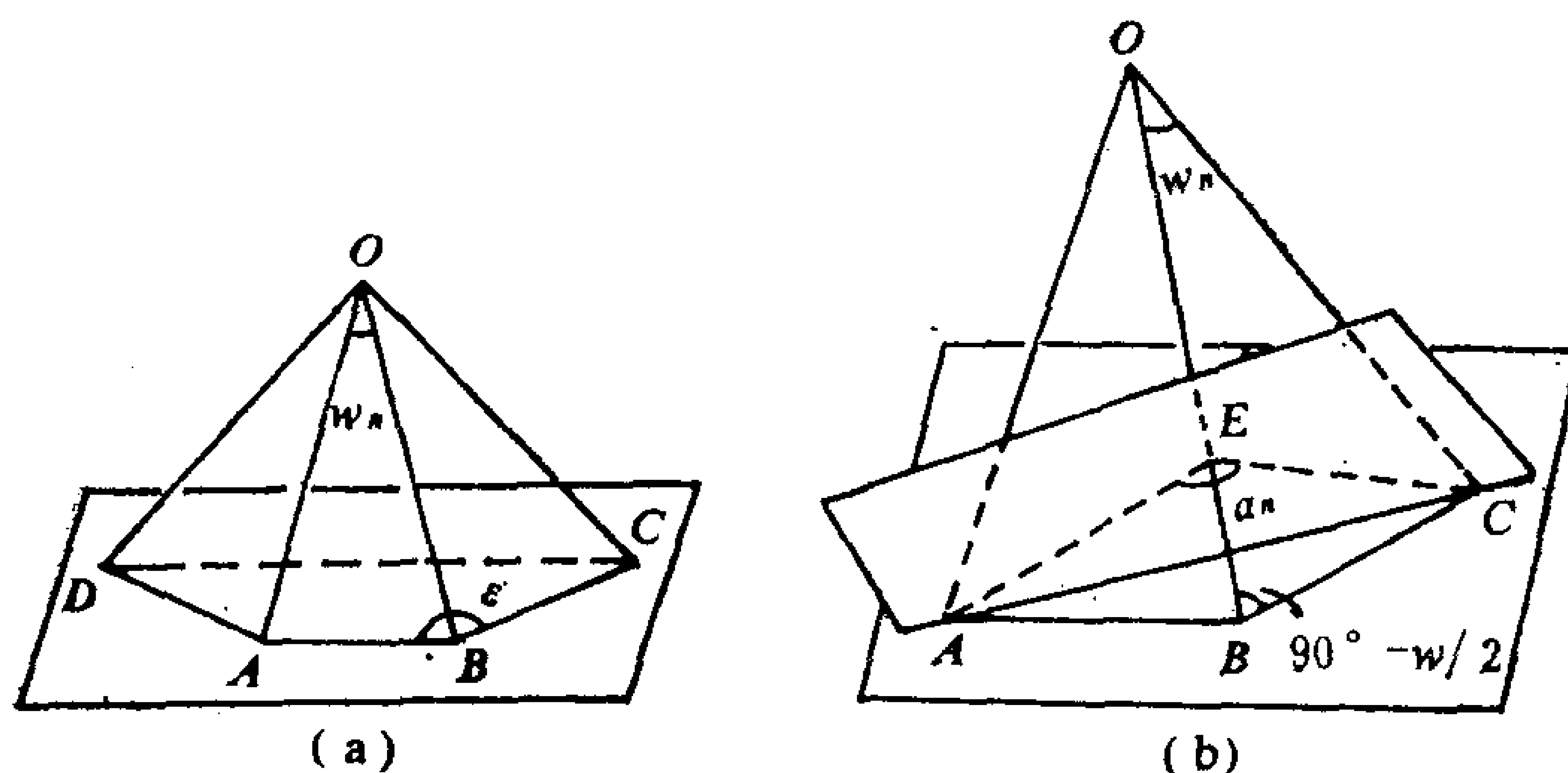


图 3.25 两个相同的 n 次轴相交的情况

而在等腰三角形 EAC 及直角三角形 EBC 中有

$$\sin\frac{\alpha_n}{2}=\frac{\overline{AC}}{2}\Big/\overline{EC}, \tag{3.11}$$

$$\cos\frac{w_n}{2}=\sin\left(90^\circ-\frac{w_n}{2}\right)=\overline{EC}\Big/\overline{BC}, \tag{3.12}$$

所以

$$\sin\frac{\varepsilon}{2}=\sin\frac{\alpha_n}{2}\cos\frac{w_n}{2}. \tag{3.13}$$

由于晶体对称轴定理的限制，ε 的取值只可能为 $2m\pi$，$(2m+\frac{1}{3}\pi$，$\left(2m+\frac{1}{2}\right)\pi$，$\left(2m+\frac{2}{3}\pi,\right)\pi$，$(2m+1)\pi$，此处 m 为整数。从而$\sin\frac{\varepsilon}{2}$的可能值只有 0，$\frac{1}{2}$，$\frac{\sqrt{2}}{2}$，$\frac{\sqrt{3}}{2}$，1.于是由式（3.13）对于一定的 α_n 和 ε 取值（这两种取值都受晶体对称轴定理的限制），求出 w_n 的可能值如表 3.6 所列。其中，互为补角的两个 w_n 值实际上是同一个可能值。

现在，我们再来看任意两个轴的组合情况。如图 3.26，设 $\overline{O'A'}$ 和 $\overline{O'B'}$ 是相交于 O' 点的任意的两个轴，它们的交角为 w。

表 3.6　两个n次轴相交时交角w的可能值

w_n \ α_n / ε	180° ($n=2$)	120° ($n=3$)	90° ($n=4$)	60° ($n=6$)	0° ($n=1$)
$2m\pi$	→180°	→ 180°	→180°	→180°	任意
$\left(2m+\frac{1}{3}\right)\pi$	120°←	109°28′16″←	90。	→ 0。	
$\left(2m+\frac{1}{2}\right)\pi$	90°	70°31′44″←	→ 0°		
$\left(2m+\frac{2}{3}\right)\pi$	60°←	→ 0°			
$(2m+1)\pi$	→ 0°				

设$\overline{O'A'}$为m次轴，基转角为α_m，它作用于$\overline{O'B'}$产生$\overline{O'C'}$，则$\overline{O'B'}$和$\overline{O'C'}$为相同的轴，交角$\angle B'O'C'$即为前面讨论过的w_n，其可能值由表 3.6 给出。将图 3.26 与 图 3.25(b)比较，可见现在的一些点和角与前面的点和角对应关系为

$$A' \to O,\ B' \to C,\ O' \to B,\ C' \to A,$$

$$w \to 90° - \frac{w_n}{2},\ w_n \to \varepsilon,\ \alpha_m \to \alpha_n,$$

所不同的是这里的$\overline{A'B'} \neq \overline{A'O'}$，而前面的$\overline{OC} = \overline{OB}$，但不妨碍我们套用公式（3.13）。于是得

$$\sin\frac{w_n}{2} = \sin\frac{\alpha_m}{2}\cos(90° - w), \tag{3.14}$$

即

$$\sin w = \sin\frac{w_n}{2} \Big/ \sin\frac{\alpha_m}{2}. \tag{3.15}$$

式中的w_n由表3.6给出，α_m受晶体对称轴定理限制。最后，我们排出w的可能值如表 3.7。

根据表3.6和3.7，我们可以得出任意两个轴组合时的一切可能情况。不过，表中有几处违反晶体对称轴定理的结果需要除去。这几处是：4次轴与3次轴或6次轴以0°相交将产生12次轴；两个3次轴以41°48′37″相交将产生5次轴。于是，剩下的两个轴组合的一切可能情况是：

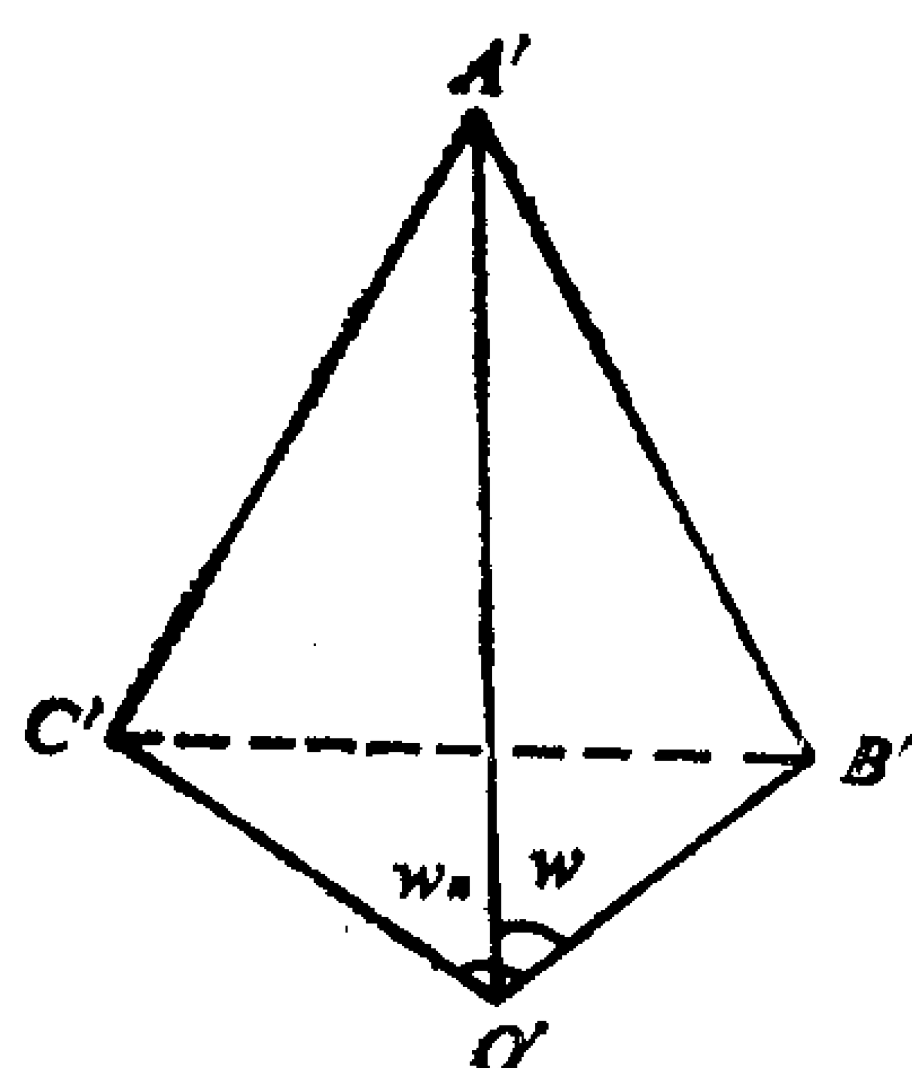


图 3.26) 两个任意轴相交的情况

表 3.7 两个任意轴相交时交角w的可能值

w \ α_m / w_n	180° ($m=2$)	120° ($m=3$)	90° ($m=4$)	60° ($m=6$)	0° ($m=1$)
0° ($n=2,3,4,6,$)	0°	0°	0°	0°	任意
60° ($n=2$)	30°	35°15′52″	45°	90°	
70°31′44″ ($n=3$)	35°15′52″	41°48′37″	54°44′08″		
90° ($n=2,4$)	45°	54°44′08″			

（1）两个同次轴以0°相交，仍然是原来单独的一个轴；

（2）2次轴分别与3，4，6次轴，以及3次轴与6次轴以0°相交；

（3）两个2次轴以30°，45°，60°或90°相交；

（4）2次轴与4或6次轴正交；

（5）两个3次轴以70°31′44″相交；

（6）3次轴与2次轴以54°44′08″相交；

（7）3次轴与4次轴以54°44′08″相交；

（8）3次轴与2次轴以35°15′52″相交；

（9）两个4次轴相互正交；

（10）4次轴与2次轴以45°相交；

（11） 1 次轴与任何轴以任意角度相交。

下面，我们来具体地讨论以上各种可能情况。首先讨论旋转轴与旋转轴的组合情况。

（1）单独一个轴所产生的点群是 $1(C_1)$，$2(C_2)$，$3(C_3)$，$4(C_4)$，$6(C_6)$。

（2） 2 次轴与 3 次轴重合产生 6 次轴，其余 2 次轴与 4 或 6 次轴的重合，以及 3 次轴与 6 次轴的重合，都是前者包含于后者之内，因此，组合的结果只有 4 次轴和 6 次轴两种，产生的点群为 $4(C_4)$ 和 $6(C_6)$，与前面的结果重复。

（3）根据组合定理 1 的推论，这里产生的点群是 $222(D_2)$，$32(D_3)$，$422(D_4)$，$622(D_6)$。

（4）产生的点群是 $422(D_4)$，$622(D_6)$，与上面结果重复。

（5）根据欧拉定理，此处的 $\alpha=\beta=60°$，$w=70°31'44''$，于是由式(3.7)—(3.9)得：

$$\cos\frac{\gamma}{2}=\cos^2 60°-\sin^2 60°\cos 70°31'44''=0,$$

$$\gamma=180°; \tag{3.16}$$

$$\cos u=\cos v=\frac{\cos 60°-\cos 60°\cos 90°}{\sin 60°\sin 90°}=\frac{1}{\sqrt{3}},$$

$$u=v=54°44'08''. \tag{3.17}$$

这是一个与原来两个 3 次轴交角均为 54°44′08″ 的 2 次轴。如果我们取一个立方体，体对角线和一个边的交角正好就是 54°44′08″，因此，将 3 次轴放在 [111] 方向，2 次轴即为 [001] 方向。然后，我们用极射赤面投影方法立即可求得它们组合的结果是点群 $23(T)$。

（6）与（5）讨论的相同。

（7）与（5）相仿，此处 $\alpha=60°$，$\beta=90°$，$w=54°44'08''$，由式（3.7）—（3.9）分别得

$$\cos\frac{\gamma}{2} = \cos 60° \cos 45° - \sin 60° \sin 45° \cos 54° 44' 08'' = 0,$$

$$\gamma = 180°; \qquad (3.18)$$

$$\cos v = \frac{\cos 45° - \cos 60° \cos 90°}{\sin 60° \sin 90°} = \sqrt{\frac{2}{3}},$$

$$v = 35° 15' 52''; \qquad (3.19)$$

$$\cos u = \frac{\cos 60° - \cos 45° \cos 90°}{\sin 45° \sin 90°} = \frac{1}{\sqrt{2}},$$

$$u = 45°. \qquad (3.20)$$

于是，我们可以取立方体的［111］方向的3次轴，［001］方向为4次轴，［110］方向为2次轴，则它们的轴间角正好满足这里的要求。然后，用极射赤面投影方法即可求出它们组合的结果是点群432(O)。

（8）所得结果与（5）相同。

（9）所得结果与（7）相同。

（10）所得结果与（7）相同。

（11）未得到新的结果。

总结以上结果，我们共得到11种只包含旋转轴的点群，如表3.8中Ⅰ，Ⅱ两栏所列。

下面，我们再讨论用象转轴代换旋转轴所得到的结果。

以同轴次的象转轴代换表3.8中第Ⅰ栏6个点群中的旋转轴，所得到的是$\bar{1}(C_i)$，$m(C_{1h})$，$\bar{3}(S_6)$，$\bar{4}(S_4)$，$\bar{6}(C_{3h})$，$m_3(T_h)$ 6个点群，如第Ⅲ栏所列。以m代换第Ⅱ栏5个点群中的2次轴（对222点群只代换其中两个），所得到的点群是$mm2$ (C_{2v})，$3m(C_{3v})$，$4mm(C_{4v})$，$6mm(C_{6v})$，$m3m(O_h)$，如第Ⅳ栏所列。以m和高次象转轴同时代换第Ⅱ栏下面4个点群中的2次轴和高次轴（对432点群只代换其中的3和2次轴，因$\bar{4}$和$\bar{3}$不能同时存在），得到的点群是$\bar{3}m(D_{3d})$，$\bar{4}2m(D_{2d})$，$\bar{6}m2$ (D_{3h})，$\bar{4}3m(T_d)$，如第Ⅴ栏所列。如只用高次象转轴代换第Ⅱ栏下面4个点群，得到的仍然是第Ⅴ栏的4个点群。最后，将反演

中心（即1次象转轴）引入到不含反演中心的点群中，得到的新点群是 $2/m(C_{2h})$，$4/m(C_{4h})$，$6/m(C_{6h})$，$mmm(D_{2h})$，$4/mmm$

表 3.8 32 种晶体学点群的导出

Ⅰ	Ⅱ	Ⅲ	Ⅳ	Ⅴ	Ⅵ	Ⅶ
1 (C_1)		$\bar{1}$ (C_i)				
2 (C_2)	222 (D_2)	m (C_{1h})	$mm2$ (C_{2v})		$2/m$ (C_{2h})	mmm (D_{2h})
3 (C_3)	32 (D_3)	$\bar{3}$ (S_6)	$3m$ (C_{3v})	$\bar{3}$ (D_{3d})		
4 (C_4)	422 (D_4)	$\bar{4}$ (S_4)	$4mm$ (C_{4v})	$\bar{4}2m$ (D_{2d})	$4/m$ (C_{4h})	$4/mmm$ (D_{4h})
6 (C_6)	622 (D_6)	$\bar{6}$ (C_{3h})	$6mm$ (C_{6v})	$\bar{6}m2$ (D_{3h})	$6/m$ (C_{6h})	$6/mmm$ (D_{6h})
23 (T)	432 (O)	$m3$ (T_h)	$m3m$ (O_h)	$\bar{4}3m$ (T_d)		

(D_{4h})，$6/mmm(D_{6h})$，如第Ⅵ和第Ⅶ两栏所列。

至此，我们总共导出了32种晶体学点群。在严格的推导下，证明了晶体学点群有 32 种，而不是更多或更少。

32 种晶体学点群的推导也可以按其它方式进行。例如，本章 3.4 节中采用的推导方法是：首先找出只含有旋转轴的点群，这种点群共有 11 种；然后，在这 11 种点群上加上反演中心，又得到11种中心对称点群；最后，再从这 11 种中心对称点群中，找出与 11 种旋转点群不同的 10 种非中心对称点群。这样，我们就导出了总共 32 种晶体学点群。

人们还可以用另一种方法导出32种结晶学点群，即，用反映面而不是用反演中心加到循环点群中去，这是熊夫利推导32种点群的方法，称为熊夫利方案。在不少教材中，采用的就是这种方法。首先，找出循环点群$C_n(n=1,2,3,4,6,)$，然后，以C_n作为主轴，加进去反映面和2次轴，得到各种以旋转轴为主轴的点群。最后，再考虑到3种以映转轴为主轴的点群和5种立方点群，总共导出32种点群。具体内容如下：

C_n群：有C_1,C_2,C_3,C_4,C_6，5种。

C_{nh}群：$C_{nh}=C_n\times\{E_1\sigma_h\}$,有$C_{1h},C_{2h},C_{3h},C_{4h},C_{6h}$，共5种。

C_{nv}群：$C_{nv}=C_n\times\{E_1\sigma_v\}$,有$C_{1v},C_{2v},C_{3v},C_{4v},C_{6v}$，但$C_{1v}=C_{1h}$，新的点群只有4种。

D_n 群：在主轴C_n的垂直方向加C_2而成，即$D_n=C_n\times\{E_1,C_2\}$,有4种新点群D_2,D_3,D_4,D_6。

D_{nh} 群：在D_n群的垂直于主轴方向加C_2而成，$D_{nh}=D_n\times\{E,C_2\}$，有4种新点群$D_{2h}$，$D_{3h}$，$D_{4h}$，$D_{6h}$。

D_{nd} 群：在D_n群中加入含有主轴的对角镜面σ_d而成，$D_{nd}=D_n\times\{E,\sigma_d\}$，有2种新点群$D_{2d}$，$D_{3d}$。

S_n 群：以映转轴为主轴的点群，有S_2，S_4。S_6，3种新点群。

四面体群：有T，T_h，T_d，3种新点群。

八面体群：有O，O_h，2种新点群。

以上共有32种晶体学点群。

人们还可以在引入晶系的概念之后，在保证晶系不变的前提下，按对称性由低到高的顺序，逐个晶系考查究竟有哪些对称轴或对称面能够加入到定义此种晶系的对称操作上去，从而导出属于此种晶系的点群。于是：

三斜晶系的特征对称性为$1(C_1)$或$\bar{1}(C_i)$，加入任何对称面或对称轴都将超越此种特征对称性，所以三斜晶系只有$1(C_1)$和

$\bar{1}(C_i)$这 2 种点群；

单斜晶系的特征对称性为 $2(C_2)$ 或 $\bar{2}(\sigma)$，导出的点群是 $2(C_2)$，$m(C_{1h})$和$2/m(C_{2h})$；

正交晶系的特征对称性为三个互相垂直的 $2(C_2)$，导出的点群是 $222(D_2)$，$mm2(C_{2v})$，$mmm(D_{2h})$；

四方晶系的特征对称性为 $4(C_4)$，导出的点群有 7 种：$4(C_4)$，$422(D_4)$，$4/m(C_{4h})$，$4mm(C_{4v})$，$4/mmm(D_{4h})$，$\bar{4}(S_4)$，$\bar{4}2m(D_{2d})$；

三方晶系的特征对称性为 $3(C_3)$，导出的点群有 5 种：$3(C_3)$，$32(D_3)$，$3m(C_{3v})$，$\bar{3}(S_6)$，$\bar{3}m(D_{3d})$；

六方晶系的特征对称性为 $6(C_6)$或$\bar{6}(C_{3h})$，导出的点群有 7 种：$6(C_6)$，$622(D_6)$，$6/m(C_{6h})$，$6mm(C_{6v})$，$6/mmm(D_{6h})$，$\bar{6}(C_{3h})$，$\bar{6}m2(D_{3h})$；

最后，立方晶系特征对称性是有 4 个 $3(C_3)$，导出的点群有 $23(T)$，$m3(T_h)$，$432(O)$，$\bar{4}3m(T_d)$和 $m3m(O_h)$。

以上共导出 32 种晶体学点群。读者在阅读了下一章关于晶系的讨论之后，将会对此种推导方法有进一步的理解。

上面我们介绍了几种推导 32 种晶体学点群的方法。比较起来，从欧拉定理出发，考虑到晶体对称轴定理的要求，严格论证各种对称轴之间交角的可能取值，并给出对称轴组合的数值关系，这种方法是最为严格的证明。

3.8 习　　题

1）将完全相同的任意三角形在平面上一个挨一个地排列起来，可以排满整个平面，既不留有空隙，也不重迭。（1）有哪些凸多边形能在平面上如此排列？（2）这些多边形可能有什么垂直于此平面的旋转轴？（3）将所得结果与晶体的对称轴定理比较，讨论其意义。

2） 已知2_x和4_z的操作矩阵分别为

$$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} 和 \begin{bmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}，试求乘积$$

$\{2_x\}\{4_z\}$及$\{4_z\}\{2_x\}$，结果说明了什么？

3）H_2O分子的4个对称操作是什么？正四方锥的8个对称操作是什么？

4）绘出10种对称要素的极射赤面投影图及其等效点系，列出各对称要素等效点数。

5）列出$mmm(D_{2h})$所有可能的子群，并指出子群的阶和母群的阶之间的关系。

6）作点群$32(D_3)$的极射赤面投影图，排出它的乘法表和分类表。

7）对于点群$422(D_4)$，（1）设初始点的坐标为(x,y,z)，请写出其它一般等效点的坐标。（2）若初始点为(x,x,O)，结果如何？

8）设有一个点群为$m3m(O_h)$的物体，（1）沿［001］方向受力变形，其点群变为什么？（2）若在［111］方向受力变形，其点群又变为什么？（3）如果用外电场消除了上述两种变形物体的反演中心，结果又如何？

9）试导出二维情况下的10种晶体学点群和6种劳厄群。

10）证明空间点阵的点群一定是11种劳厄群之一。

11）用极射赤面投影方法讨论反映面与反映面的组合，以及旋转轴与反演中心的组合。

12）举例论述：旋转轴与旋转轴的组合中，若将一个或两个旋转轴换为同次象转轴，其所产生的第三个对称要素的轴次以及它和原来两个轴的轴间角不变。

4　晶系、布喇菲点阵

4.1　惯 用 晶 胞

在第2章中，我们讨论了晶胞。原则上讲，凡是晶体结构中的一个重复单元，都可以取为晶胞，而初基晶胞是体积最小的重复单元。初基晶胞能充分反映晶体结构的平移对称性，但没有考虑晶体的点对称性。为了计及点对称性，人们常选取另一种可能稍大的晶胞，称为惯用晶胞。在本书中，如果不加以特别的说明，所说到的晶胞都是指这种惯用晶胞。在有些晶体中，惯用晶胞就是初基晶胞，而在另一些晶体中，惯用晶胞是一种非初基晶胞。

惯用晶胞的三个棱边矢量称为晶轴矢量，表为 $\boldsymbol{a}$，$\boldsymbol{b}$，$\boldsymbol{c}$。选取晶胞的问题实际上是如何选取晶轴矢量的问题，因为晶轴矢量选定后，晶胞也就完全确定。

选取惯用晶胞晶轴矢量的原则如下：

（1）尽可能选取高次轴方向为晶轴矢量方向；

（2）晶胞外形尽可能反映空间点阵的点对称性；

（3）独立的晶胞参量最少，并且尽可能使晶轴矢量交成直角；

（4）在满足上述原则的前提下，尽可能使晶胞体积最小。

对于一定晶体，按上述原则选定晶轴矢量和惯用晶胞之后，空间点阵中的格点、格点直线簇和格点平面簇均可在这种晶轴矢量坐标系中给以描述。此时，任意格矢可表为

$$\boldsymbol{R}_{mnp}=m\boldsymbol{a}+n\boldsymbol{b}+p\boldsymbol{c}, \tag{4.1}$$

它的端点处格点的格点指数为[[mnp]]或简写为mnp。形式上与基矢坐标系中的表达式相同，但现在的m，n，p不一定是指整数。

格点直线簇和格点平面簇在晶轴矢量系统中的描述方法，与其在基矢坐标系中的描述方法相同，也依次称为线指数和面指数。当然，同一个格点直线簇或同一个格点平面簇，在两种不同的坐标系中，其线指数或面指数是不同的。不过，在通常情况下，人们是在晶轴矢量坐标系中描述线指数和面指数，它们和惯用晶胞对应。

4.2 晶　　系

前一章我们讨论了32种晶体学点群。这一结果表明，形形色色的晶体就其对称性而言，总共只有32种，因此，32种点群也叫32种对称型。对于某一种晶体，一定属于这32种之一，而且只属于这一种。由此找到一种分类的方法，即根据晶体所具有的点群，将品种繁多的晶体分为32类，称为晶类。点群、对称型和晶类这3个名词互有联系，但在概念上互有区别。不过，在不致引起误解的情况下，人们常常将这3个词视为意义相通的，而在本书中我们只采用点群这一个词。

晶体按对称性分为32种点群，这是第一步的分类。人们进一步发现，点群之间有某些相通的特征。例如，3种四面体群和2种八面体群，（$23(T)$，$m3(T_h)$，$\bar{4}3m(T_d)$，$432(O)$，$m3m(O_h)$）都有4个3次轴，它们可以按照前述的选取晶轴矢量和惯用晶胞的原则，选用等轴直角坐标系作为晶轴矢量坐标系，选用立方体作为惯用晶胞，从而归属为一个晶系，称为立方晶系。正因为这一原因，这5种点群通常被称为立方点阵。依此类推，根据某种特征对称性，32种点群被归属于7种晶系，而每种晶系有一定形式的晶轴矢量系统和惯用晶胞，从而有一定的

晶胞参量关系。但是，我们要强调指出，决定晶系的是特征对称性而不是晶胞参量关系。

现在，我们从对称性较低的晶体开始，讨论如何选取晶轴矢量，然后逐步引伸到对称性较高的晶体，依次导出7种晶系。在着手推导之前，有必要先说一下有关的规则，这就是，对于所选的晶轴矢量坐标系，习惯上常采用右手坐标系，令晶轴矢量长度为 a，b，c，轴间角为 α，β，γ，如图4.1所示。以 $\boldsymbol{a}$，$\boldsymbol{b}$，$\boldsymbol{c}$ 及其平行线为边围成的平行六面体就是惯用晶胞，a，b，c，α，β，γ 六个量称为惯用晶胞参量。

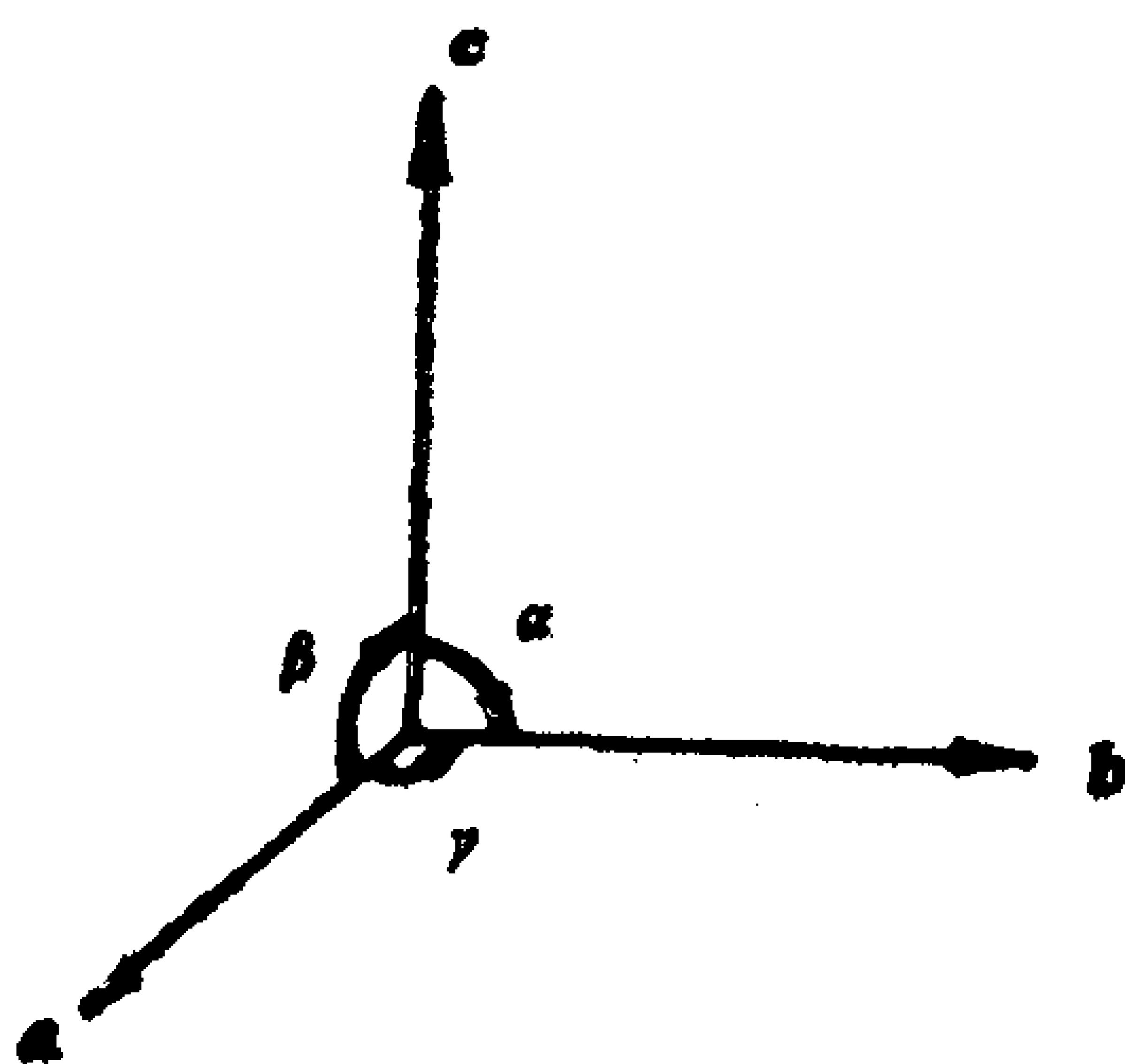


图 4.1 晶轴矢量坐标系

（1）三斜晶系　当晶体只有对称要素 $1(C_1)$ 或 $\bar{1}(C_i)$ 时，对称操作作用于晶轴矢量系统的结果，只是使整个系统不变或是使晶轴矢量各自变到自身的反方向，因而对晶轴矢量的长度和轴间角没有任何要求。因此，

$$a \neq b \neq c, \quad \alpha \neq \beta \neq \gamma.$$

这表明，各个晶轴矢量彼此之间没有任何关系，所以对惯用晶胞的几何形状没有特别限制。于是，我们称这种晶胞是三斜的，定义只有对称要素 $1(C_1)$ 或 $\bar{1}(C_i)$ 的晶体属于三斜晶系。

这里需要提醒注意：符号“≠”应读为“不要求等于”。有时，在实验精度范围之内，对晶胞参量的测定有可能得出某些参量或全部参量相等的结果，但这并不能说明此种晶体一定有高对称性。多数情况下，只有考查了晶胞中原子排列的对称性和某些物理对称性之后，才能弄清楚晶体的真实对称性。我们一定要记住，决定晶体属于何种晶系的根据是晶体所具有的特征对称性。

属于三斜晶系的点群有 $1(C_1)$。$\bar{1}(S_2)$。

（2）单斜晶系　当晶体中次数最高的对称要素是唯一的 $2(C_2)$ 或 $m(\sigma)$ 时，我们通常首先取2次轴的方向为 $\boldsymbol{c}$ 轴，称为主轴。这是第一种取轴方法，称为第一种定向。

现在，我们来考虑2次轴的作用。不难证明，在通过原点的2次轴上有无穷多个距离相等的格点。我们取从原点 O 到最近一个格点 C 的矢量为晶轴矢量 $\boldsymbol{c}$，如图4.2所示。现在，在轴线外取一个距轴线最近的格点 A_1，在2次轴的作用下，A_1 转到 A_2，所以 A_2 也是格点，联接 A_2A_1，则 $\overrightarrow{A_2A_1}$ 应为垂直于 $\boldsymbol{c}$ 的格矢，并且是这个方向上的最短格矢。根据周期性，必有 $\overrightarrow{OA}$ 平行且等于 $\overrightarrow{A_2A_1}$，于是又找到一个格点 A。$\overrightarrow{OA}$ 是垂直于 $\boldsymbol{c}$ 的格矢，按照选取晶轴矢量的原则，它可被选为晶轴矢量，我们令它为 $\boldsymbol{a}$，这样，我们就找到了一个与 $\boldsymbol{c}$ 垂直的 $\boldsymbol{a}$。仿此，在 OAC 平面之外取一个距此平面最近的格点，经2次轴作用，又可得另一个与 $\boldsymbol{c}$ 垂直的晶轴矢量 $\boldsymbol{b}$。除此以外，2次轴的作用对 $\boldsymbol{a}$，$\boldsymbol{b}$ 轴间角没有任何要求，对各个晶轴矢量的长度也没有任何限制。于是，晶胞参量关系为

$$a \neq b \neq c,\quad \alpha = \beta = 90° \neq \gamma.$$

以上是第一种定向的情况。结晶学家也常采用另一种取轴方法，称为第二种定向，规定 $\boldsymbol{b}$ 为2次轴方向，于是晶胞参量关系变为

$$a \neq b \neq c,$$
$$\alpha = \gamma = 90° \neq \beta.$$

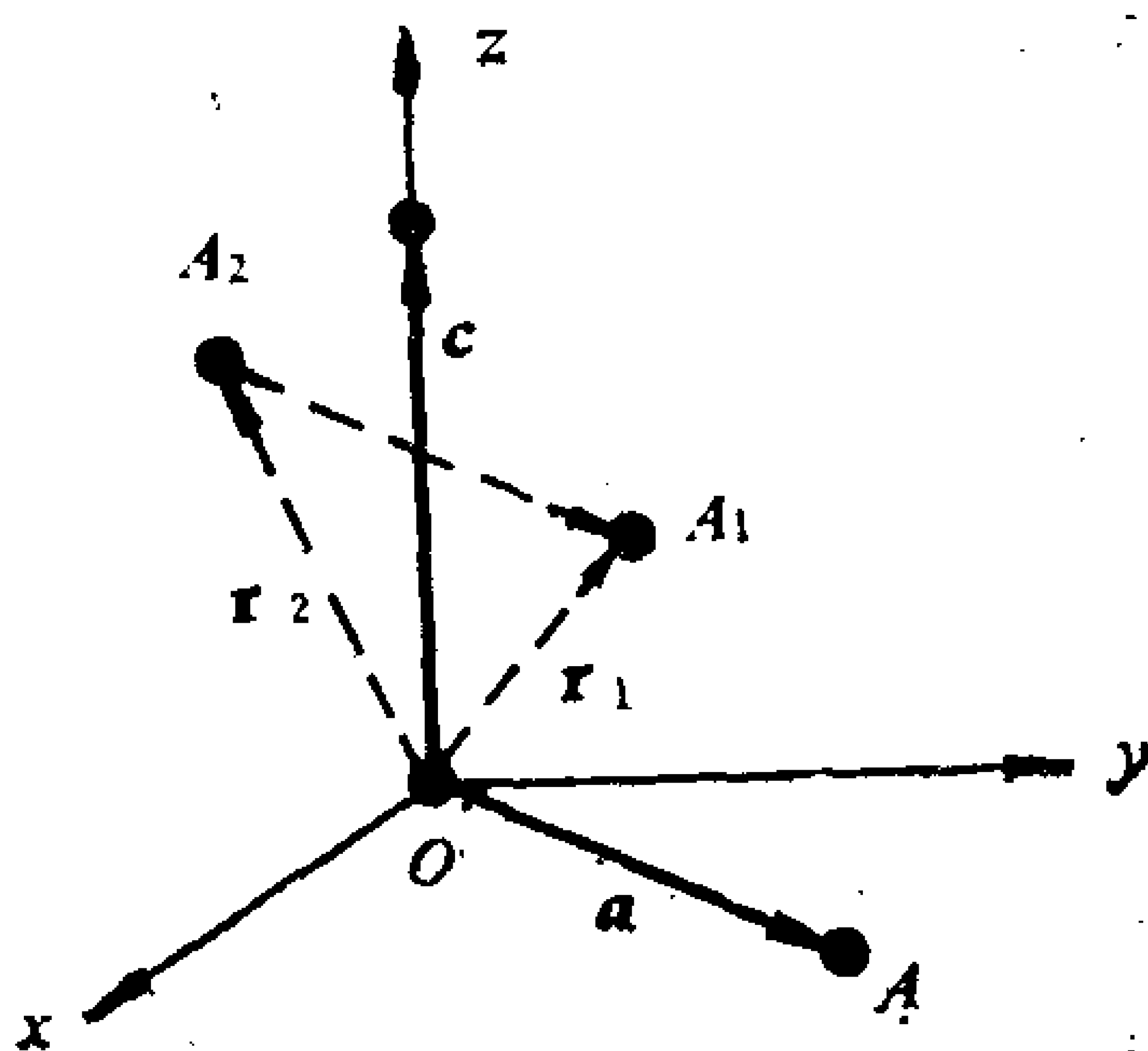


图 4.2　2次轴的作用结果

于是，我们定义具有最高对称要素是唯一的 $2(C_2)$ 或 $m(\sigma)$ 的晶体属于单斜晶

系。属于单斜晶系的点群有 $2(C_2)$，$m(C_{1h})$，$2/m(C_{2h})$。

（3） 正交晶系　当晶体中次数最高的对称要素是 3 个相互垂直的 $2(C_2)$ 或 $m(\sigma)$ 时，同单斜晶系的导出过程相同，可以选出 3 个互相垂直的晶轴矢量。于是，晶胞参量关系为

$$a \neq b \neq c, \quad \alpha = \beta = \gamma = 90°.$$

通常习惯是取 $a \leqslant b \leqslant c$。

于是，我们定义具有最高次对称要素是3个相互垂直的 $2(C_2)$ 或 $m(\sigma)$ 的晶体属于正交晶系。属于正交晶系的点群有 $222(D_2)$，$mm2(C_{2v})$，$mmm(D_{2h})$。

（4） 四方晶系　当晶体中次数最高的对称要素是唯一的 $4(C_4)$ 或 $\bar{4}(S_4)$ 时，我们取 $4(C_4)$ 或 $\bar{4}(S_4)$ 的方向为 $\boldsymbol{c}$ 方向，称为主轴方向。

首先，我们注意到对称操作 $4^2(C_4^2) = \bar{4}^2(S_4^2) = 2(C_2)$，即四次轴中隐含有 2 次轴，于是由单斜晶系的讨论知 $\boldsymbol{a}$ 和 $\boldsymbol{b}$ 一定都垂直于 $\boldsymbol{c}$。

其次，我们看对称操作 $4(C_4)$ 的作用，即绕 $\boldsymbol{c}$ 轴转动90°。此时，一定能选出相互垂直的 $\boldsymbol{a}$ 和 $\boldsymbol{b}$，并且长度相等。于是，晶胞参量的关系为

$$a = b \neq c, \quad \alpha = \beta = \gamma = 90°.$$

于是，我们定义具有最高次对称要素是唯一的 $4(C_4)$ 或 $\bar{4}(S_4)$ 的晶体属于四方晶系。属于四方晶系的点群有 $4(C_4)$，$422(D_4)$，$4/m(C_{4h})$，$4mm(C_{4v})$，$4/mmm(D_{4h})$，$\bar{4}(S_4)$，$\bar{4}2m(D_{2d})$。

（5） 立方晶系　当晶体具有 4 个 $3(C_3)$ 时，称为立方晶系。这种晶系是人们最熟悉的晶系，它的惯用晶胞是一个立方体，3 个晶轴矢量的交角都等于 90° 而晶轴矢量的长度相等，通常具有高对称性。但是尽管如此，我们也还是要比较仔细地讨论一下这种晶系的定义。一方面，不能把晶轴矢量的交角等于 90° 和晶轴矢量长度相等作为立方晶系的定义，因为我们已经指出，决

定晶系的是特征对称性而不是晶胞的几何外形；另一方面，也不能认为立方晶系的特征对称性是有 3 个 4 次轴，因为这不是必要条件。

前面我们曾经证明过，高次轴的组合可以构成五种凸多面体，其中只有三种不违反晶体对称性定律，即正四面体、立方体和正八面体。这三种多面体都有 4 个 3 次轴，每两个 3 次轴之间交角都是 109°28′16″。

现在，我们需要证明在具有 4 个 3 次轴的空间点阵中，一定能选取一套晶轴矢量，使它们长度相等而且相互垂直。首先要指出，4 个 3 次轴在空间的分布状态，在任何一个 3 次轴的作用下，其它 3 个 3 次轴将互换位置，但总的分布状态不变。我们在任意一条 3 次轴上，取距离原点相等的两个格点，那么在其它 3 次轴作用下，全部 3 次轴都有两个距离原点相等的格点。这 8 个格点将在空间排成立方体的顶角，如图 4.3 所示。于是，我们看到，确实从中可以选取一套晶轴矢量，使

$$a=b=c,\ \alpha=\beta=\gamma=90°.$$

于是，我们定义具有 3 个 $3(C_3)$ 轴的晶体属于立方晶系。属于立方晶系的点群有 $23(T)$，$m3(T_h)$，$432(O)$，$\bar{4}3m(T_d)$，和 $m3m(O_h)$。

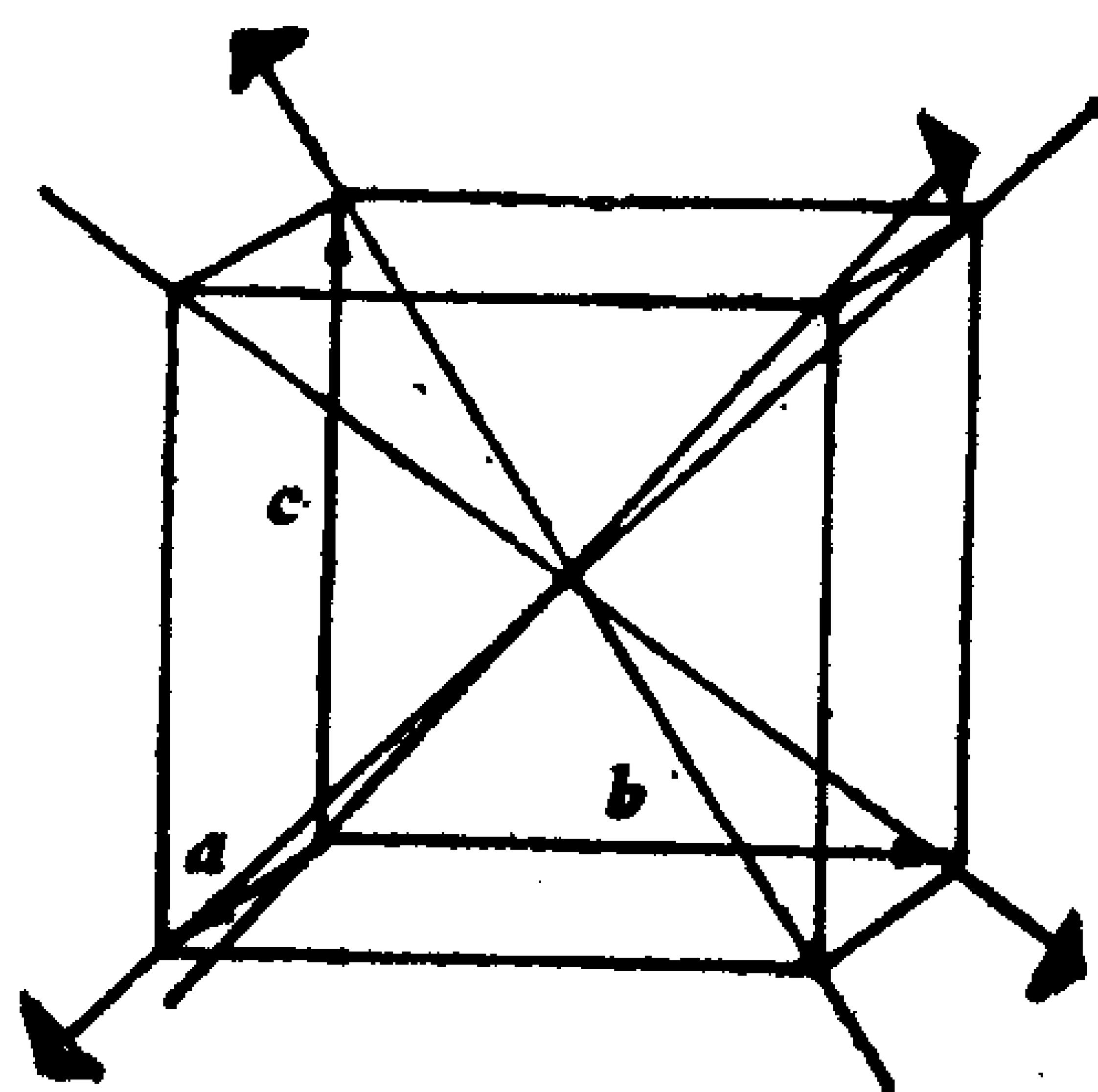


图 4.3 立方晶系的晶轴矢量

（6）六方晶系和三方晶系 现在我们来看具有唯一高次轴 $6(C_6)$ 或 $\bar{6}(S_3)$，以及具有唯一高次轴 $3(C_3)$ 或 $\bar{3}(S_6)$ 的情况，前者是六方晶系，后者是三方晶系。我们特意将这两种晶系放到最后来讨论，是因为它们的有些概念容易混淆。

我们先来讨论六方晶系。按定义，这种晶系具有唯一的高次

轴 $6(C_6)$ 或 $\bar{6}(S_3)$。注意，我们在这里碰到一个概念上的困难，即 6 次象转轴等效于 3 次映转轴，那么，具有 $\bar{6}(S_3)$ 的晶系究竟应划归六方晶系还是三方晶系呢？公认的办法是按国际符号将它划归六方晶系。

六方晶系晶轴矢量的选取并不困难。按照和其它晶系相同的讨论，不难导出晶轴矢量之间的关系如下：

$$a=b\neq c,\ \alpha=\beta=90°,\ \gamma=120°.$$

属于六方晶系的点群有：$6(C_6)$，$622(D_6)$，$6/m(C_{6h})$，$6mm(C_{6v})$，$6/mmm(D_{6h})$，$\bar{6}(C_{3h})$ 和 $\bar{6}m2(D_{3h})$。

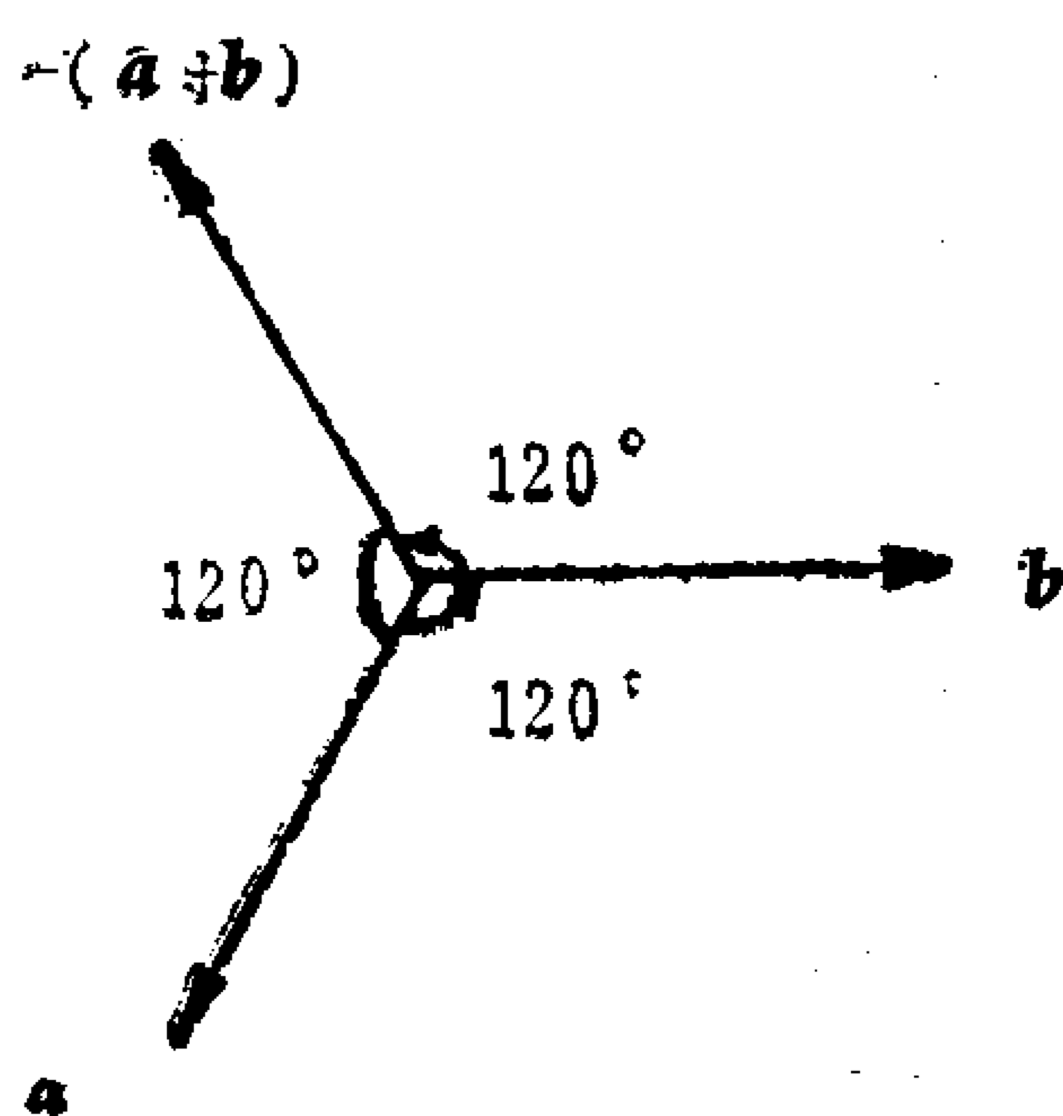


图 4.4 六方晶系的晶轴矢量

在六方晶系晶轴矢量的选取上，我们从图 4.4 上看到，除了 $\boldsymbol{a}$ 和 $\boldsymbol{b}$ 之外，还有一个 $-(\boldsymbol{a}+\boldsymbol{b})$ 在长度上和 $\boldsymbol{a}$，$\boldsymbol{b}$ 相等，同 $\boldsymbol{a}$，$\boldsymbol{b}$ 的交角也是120°。这3个轴在一个平面上，完全等价。有时为了方便，令 $\boldsymbol{d}=-(\boldsymbol{a}+\boldsymbol{b})$，也取为一个晶轴矢量，于是有 4 个晶轴矢量 $\boldsymbol{a}$，$\boldsymbol{b}$，$\boldsymbol{d}$，$\boldsymbol{c}$，这称为四轴坐标系或六角坐标系。当然，前 3 个中只有两个是独立的。另外还有一点必须注意的是，六方晶胞仍然是由 $\boldsymbol{a}$，$\boldsymbol{b}$，$\boldsymbol{c}$ 及其平行线围成的平行六面体。有时为了方便，将 $\boldsymbol{d}$ 引入画成一个六方柱体。但不要误认为六方晶胞是六方柱体。

现在来讨论三方晶系。我们定义具有单一的 $3(C_3)$ 或 $\bar{3}(S_6)$ 轴的晶体属于三方晶系。这里也有关于 $\bar{3}(S_6)$ 的概念性困难。由于三方晶系的晶轴矢量系统可以选成与六方晶系相同的晶轴矢量系统，因而曾有人主张将三方晶系视为六方晶系的特殊情况而不作单独处理。但我们还是将它们分开处理，即认为有一个独立

表 4.1 7 种晶系的有关资料

晶族	晶系	对称性特征	晶胞参量	独立参量个数	国际符号的特征方向	布喇菲晶胞
低级	三斜	只有 1 或 $\bar{1}$	$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma$	6	[100]	P
	单斜	唯一的 2 或 $\bar{2}$	第一种定向 $a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = 90° \neq \gamma$	4	[001]	P, B
			第二种定向 $a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90° \neq \beta$		[010]	P, C
	正交	三个 2 或 $\bar{2}$	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90°$	3	[100][010][001]	P,C,I,F
中级	四方	唯一的 4 或 $\bar{4}$	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90°$	2	[001][100][110]	P, I
	三方	唯一的 3 或 $\bar{3}$	菱形 $a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma$	2	[111][110]	R
			三方 $a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90°, \gamma = 120°$		[001][100][210]	P
	六方	唯一的 6 或 $\bar{6}$	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90°, \gamma = 120°$	2	[001][100][210]	P
高级	立方	四个 3 或 $\bar{3}$	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90°$	1	[001][111][110]	P,I,F

的三方晶系和一个独立的六方晶系，这是目前大多数人所采用的方法。

三方晶系的晶轴矢量系统有两种。一种是取成与六方晶系相同的晶轴矢量系统，由此得到的晶胞，称为三方晶胞；另一种是按菱形晶胞取晶轴矢量系统。这里要说明，虽然按前一种方法取成与六方晶系相同的晶轴矢量系统，从而有与六方晶胞外形相同的晶胞，但并不等于这种晶体属于六方晶系，因为决定晶系的是特征对称性而不是晶胞的形状。

菱形晶胞的晶轴矢量是这样选取的：在其空间点阵中取一个与3次轴不平行的最短格矢 $\boldsymbol{a}$，在通过原点的3次轴的作用下，可以得到3个格矢，它们相互交成等角，长度相等，并且都和3次轴交成等角。取这3个格矢为 $\boldsymbol{a}$，$\boldsymbol{b}$，$\boldsymbol{c}$，则得晶轴矢量之间关系为

$$a=b=c, \quad \alpha=\beta=\gamma.$$

由此导出的晶胞即为菱形晶胞。

属于三方晶系的点群有：$3(C_3)$，$32(D_3)$，$3m(C_{3v})$，$\bar{3}(S_6)$ 和 $\bar{3}m(D_{3d})$。

以上我们导出7种晶系。表4.1给出7种晶系的有关资料。

4.3 点群的符号

前一章已经指出，点群有两套常用的符号，即国际符号和熊夫利符号。现在，在介绍了惯用晶胞和晶系之后，我们可以对点群的符号作较详细的介绍了。

前面对熊夫利符号曾做过一些零星的介绍，现在我们来总结一下。最简单的是循环群符号 C_n，此处 $n=1,2,3,4,6$。如果垂直于主轴还有2次轴，那么就用符号 D_n，这是二面体群。如果以上两类点群再加上一个 σ_h 面，点群符号分别是 C_{nh} 和 D_{nh}。如果在 C_n 上加一个或一个以上 σ_v 面，那就是 C_{nv}。在 D_n 上加

σ_d，得到的点群是 D_{nd}。点群 S_2（或 C_i），S_4，S_6 是 S_n 型点群，它只有对称操作 S_n。最后，立方点群的符号有些特殊，其中 T 是四面体旋转群，O 是八面体旋转群。T_h 是由 T 加上反演中心 C_i 而得到的点群，按群的乘法可表为 $T_h = TXC_i$。仿此，$O_h = O \times C_i$。最后一个 T_d，是 O_h 中不含反演中心的子群，或者，$T_d = T \times \{E, \sigma_d\}$。

现在，我们再来介绍国际符号。由单一的对称要素构成的点群，它的符号与对称要素的符号相同。问题是那些由多个对称要素构成的点群，如何用国际符号来表示？对于这些点群，虽然每一个点群中包含许多对称要素，但为了表示它，并不需要列出它的全部对称要素，而只要选出几个特征方向的对称要素就可以了。这种特征方向最多只要 3 个，有些晶系只要两个或一个。各晶系的特征方向如表 4.1 所列。

一般说来，取晶体的主轴为第一个特征方向，取与此垂直的其它方向为第二和第三特征方向。三斜晶系没有对称轴，单斜晶系只有唯一的 2 次轴，它们只需要一个特征方向。三方晶系有两个特征方向。最重要的例外是立方晶系，它的特征对称轴是 3 次轴，但被规定为第二特征方向。例如，点群 O_h 简略的国际符号为 $m3m$，表示［001］方向有垂直的反映面，［111］方向有 3 次轴，［110］方向有垂直的反映面。如果将特征方向上的对称要素全部给出，则是 $\frac{4}{m}\bar{3}\frac{2}{m}$，称为完全的国际符号。

国际符号的优点在于：从国际符号出发，可以导出这一点群的全部对称要素和对称操作。现以 $\bar{4}3m$ 为例，并利用极射赤面投影图来看一看如何推导的过程。这个点群 3 个特征方向上的对称要素在极射赤面投影图上的位置如图4.5(a)，图中粗线代表反映面，其法线的极点为 m[110]。现在，用已知的 3[111] 旋转轴进行对称操作，于是，$\bar{4}$[001]变换到 $\bar{4}$[100] 和 $\bar{4}$[010]，m[110]变换到 m[011]和 m[101]（以此为法线的反映面是左侧和下侧的粗

线弧）。然后，再用 $\bar{4}$[001]轴进行对称操作，又得到其余几个 3 次轴和 3 个反映面，结果如图中（c）所示。此后，再用任何对称要素进行对称操作，不再出现新的对称要素。于是，我们导出 $\bar{4}3m$ 的全部对称要素为 $3S_4 4C_3 6\sigma$。最后，如果任意取一点为初始点，经过对称要素的对称操作，立即可得 $\bar{4}3m$ 的 24 个一般等效点，如图中（d）所示，这就是 $\bar{4}3m$ 点群的阶。

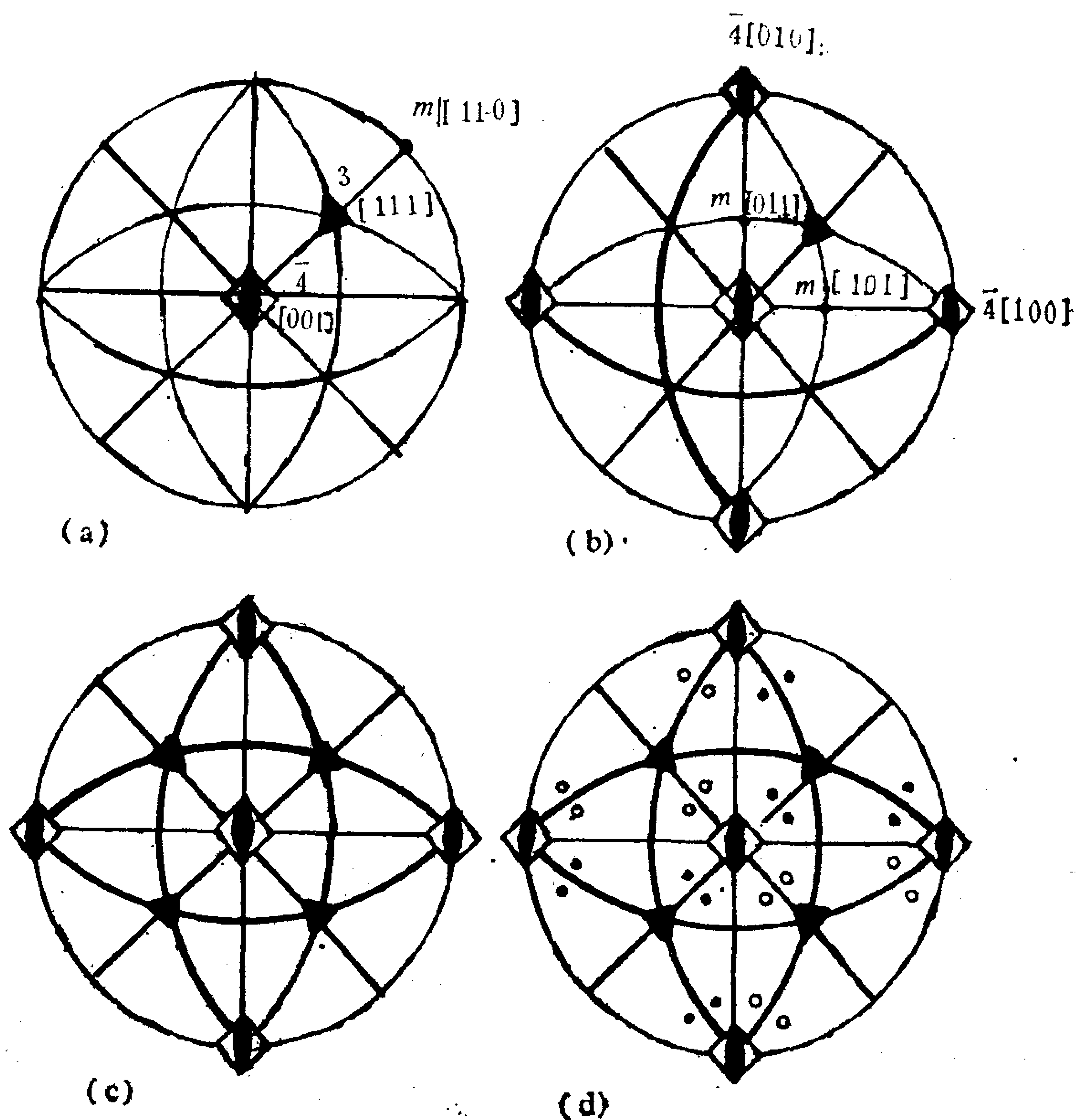


图 4.5 由 $\bar{4}3m$ 的特征对称要素导出全部对称要素和一般等效点系

点群的熊夫利符号和国际符号各有优缺点。前者比较系统，与坐标轴取向无关，但空间图象不易想象；后者图象容易想象，

但与坐标轴取向有关。

4.4 一般等效系和特殊等效系

在引入晶轴矢量之后，通常总是采用晶轴矢量坐标系来描述点、线、面，这是因为晶轴矢量系统能很好地反映点群对称性，从而方便我们考虑点对称性对这些点、线、面的作用效果。

前面曾经讨论过一般等效点系，即任取一个一般点作为初始点，那么在点群对称操作的作用下，将得到一系列等效点，组成一个一般等效点系，而其等效点数等于点群的阶。

现在，我们再稍为具体地讨论一下这个问题。设有一点，其位矢为

$$\boldsymbol{r} = x\boldsymbol{a} + y\boldsymbol{b} + z\boldsymbol{c} \tag{4.2}$$

则该点的点指数为 xyz。于是，对称操作的作用表现为点指数的变化。

例如，考虑点群 $4/m(C_{4h})$，这是四方晶系的一个 8 阶群，它的 8 个对称操作为$\{1,4,4^2,4^3,i,\bar{4},m,\bar{4}^3\}$，或 $\{E,C_4,C_4^2,C_4^3,S_2,S_4^3,\sigma,S_4\}$，由附录 C 可以查出它们的操作矩阵。逐一用这些矩阵作用于一般点 xyz，即可求得全部一般等效点的点指数。例如

$$\{4[001]\}(xyz) = \begin{bmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} \begin{bmatrix} -y \\ x \\ z \end{bmatrix} = (\bar{y}xz). \tag{4.3}$$

此处 4 [001] 表示 [001] 方向的 4 次轴。其余依此类推，最后求得 8 个点为

$$xyz,\ \bar{y}xz,\ \bar{x}\bar{y}z,\ y\bar{x}z,$$
$$\bar{x}\bar{y}\bar{z},\ y\bar{x}\bar{z},\ xy\bar{z},\ \bar{y}x\bar{z}.$$

实际上，这也是 8 个对称操作的琼斯符号。

现在，如果我们将初始点取在某个对称要素上，等效点数将减少。比如取在反映面上，点指数为 $xy0$，于是得 4 个等效点为

$$xy0,\ \bar{y}x0,\ \bar{x}\bar{y}0,\ y\bar{x}0.$$

这是特殊等效点系。如果取在 4 次轴上，点指数为 $00z$，于是等效点减为两个。如果取在反演中心上，点指数为 000，于是等效点减为一个。这些也都是特殊等效点系。

在这个例子中我们看到，特殊等效点系的等效点数是成倍数下降的，而这个倍数就是等效点所在位置的对称要素的重复点数。反映面的重复点数为2，4次轴的重复点数为 4 。但要注意，这里的反演中心实际上是反映面和 4 次轴的交点，所以此处的重复点数是 2 × 4 = 8 。

从原点引出的直线代表着一个方向，这种方向在点群对称操作的作用下也将导出一组等效方向，称为等效方向系。一组格点直线族有正反两个方向，用相差负号的线指数表示，称为方向指数。如果等效方向系中一个方向的方向指数为 $[uvw]$，则等效方向系用符号 $\langle uvw\rangle$ 表示，这里用的是尖括号。例如在点群 $m3m$ (O_h) 中，如果某个方向指数为 $[uvw]$，3 个指数互不相等且均不为零，即为一般方向，则其等效方向系指数为 $\langle uvw\rangle$，代表着48个等效方向，这称为一般等效方向系。这48个方向是这样得出的：在点群 $m3m(O_h)$的对称操作作用下，3 个方向指数将发生位置互换和符号变化，共有48个，所以有48个等效方向。如果方向沿某个对称轴或者在某个对称面内，则等效方向数目将成倍地减少，这叫特殊等效方向系。例如，点群 $m3m(O_h)$中，$\langle uv0\rangle$在对称面内，等效方向减为24个；$\langle u00\rangle$ 在对称轴方向，等效方向减为 6 个。其它依此类推。

对于晶面也类似地可以导出一般等效晶面系和特殊等效晶面系。等效晶面系的符号是用大括号，如果某个晶面指数为(hkl)，则等效晶面系的符号是$\{hkl\}$。

等效晶面系的应用之一是对晶体外形的讨论。对于一定的点

群对称性，一个晶面在其对称操作作用下得到的一组等效晶面称为一个单形。由一般等效晶面系构成的单形称为一般单形，由特殊等效晶面系构成的单形称为特殊单形。一个单形能构成空间闭合多面体的称为闭形单形，若不能构成空间闭合体的则称为开形单形。一个具体的晶体外形如果由几个单形构成，则称为聚形。显然，开形单形必须和其它单形结合成聚形，才能构成实际的晶体外形。

现以点群 $m3m(O_h)$ 为例，讨论它可能具有的单形。一般说来，等效晶面$\{hkl\}$ 中 3 个指数彼此互不相等且均不为零，由此导出一个由48个面围成的一般单形，称为六八面体，用$\{321\}$ 表示。此外，还有 6 种特殊单形，它们是四六面体 $\{210\}$，三角三

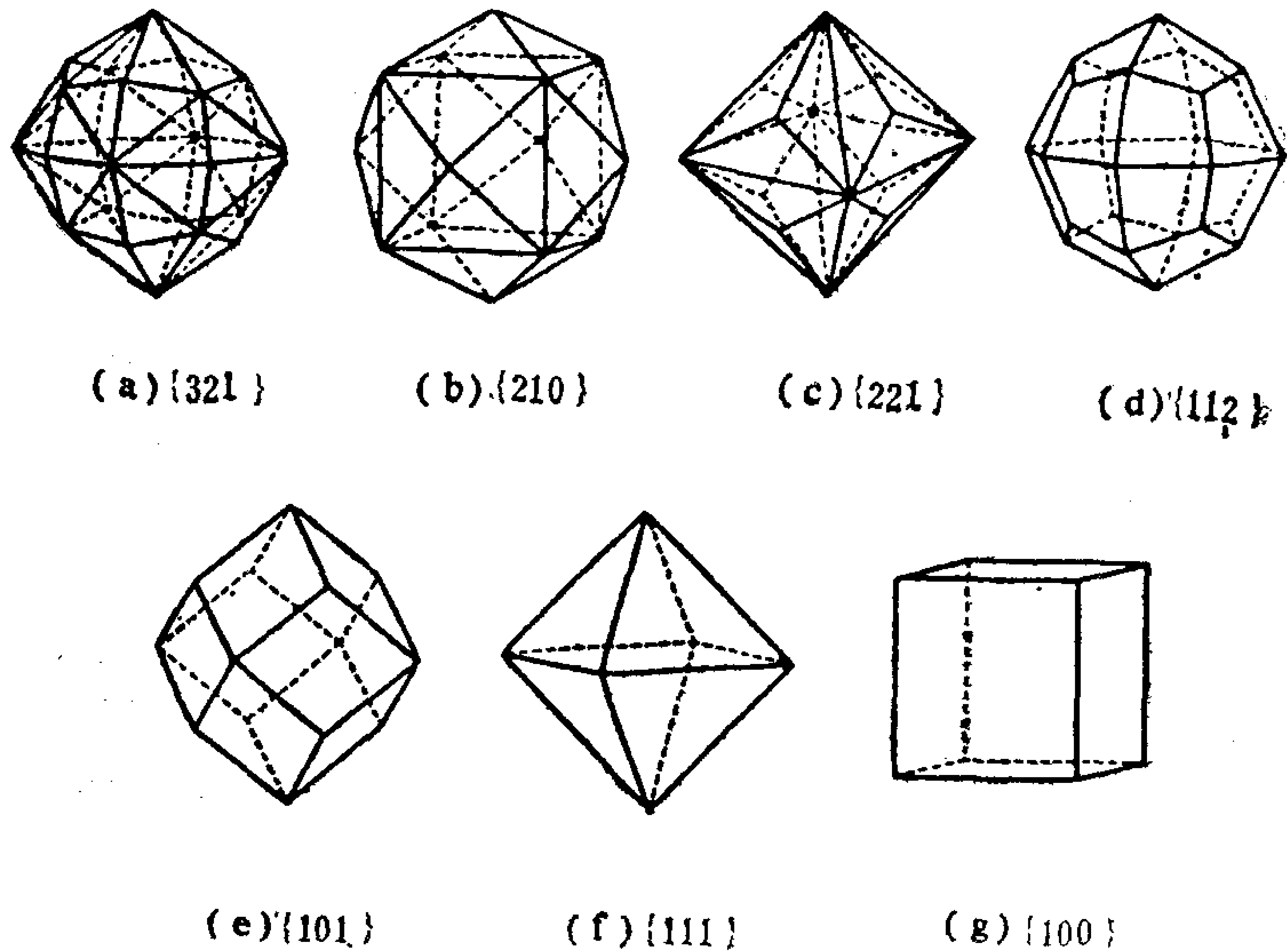


图 4.6 点群 m3m(O_h)的 7 种单形

八面体$\{221\}$，四角三八面体$\{112\}$，十二面体 $\{101\}$，正八面体$\{111\}$和立方体$\{100\}$。这 7 种单形依次如图4.6(a)—(g)所示。

其它点群的单形可以依此类推导出。32种晶体学点群共可导

出 146 种单形，不过其中有些是外形相同而对称性不同的。如果只看外形，则有 47 种，称为47种单形。附录E 给出属于32 点群的 146 种单形总表以及外形不同的47种单形图示。这些单形中，有一些是开形的，不能由它单一地构成晶体外形。不过，闭形单形也常常和其它单形结合成聚形，结合成一个聚形的各个单形，都必须属于同一个点群。

最后，需要说一下六方晶系和三方晶系中等效晶面的表示方法。六方晶系采用的晶轴矢量坐标系称为六角坐标，因为 $\boldsymbol{a}$ 和 $\boldsymbol{b}$ 交成 120° 角，三方晶系有时也采用这种六角坐标，在这种坐标系中，有些等效面不容易表示清楚。例如，在点群 D_{6h} 中，(100)，(010)，($\bar{1}10$)，($\bar{1}00$)，($0\bar{1}0$)，($1\bar{1}0$) 等 6 个面是等效晶面，但从它们的指数上看不出规律性。图 4.7 所示是六角坐标系的水平截面，原因就在于实际上还存在一个与 $\boldsymbol{a}$，$\boldsymbol{b}$ 等效的 $\boldsymbol{d}$ 轴

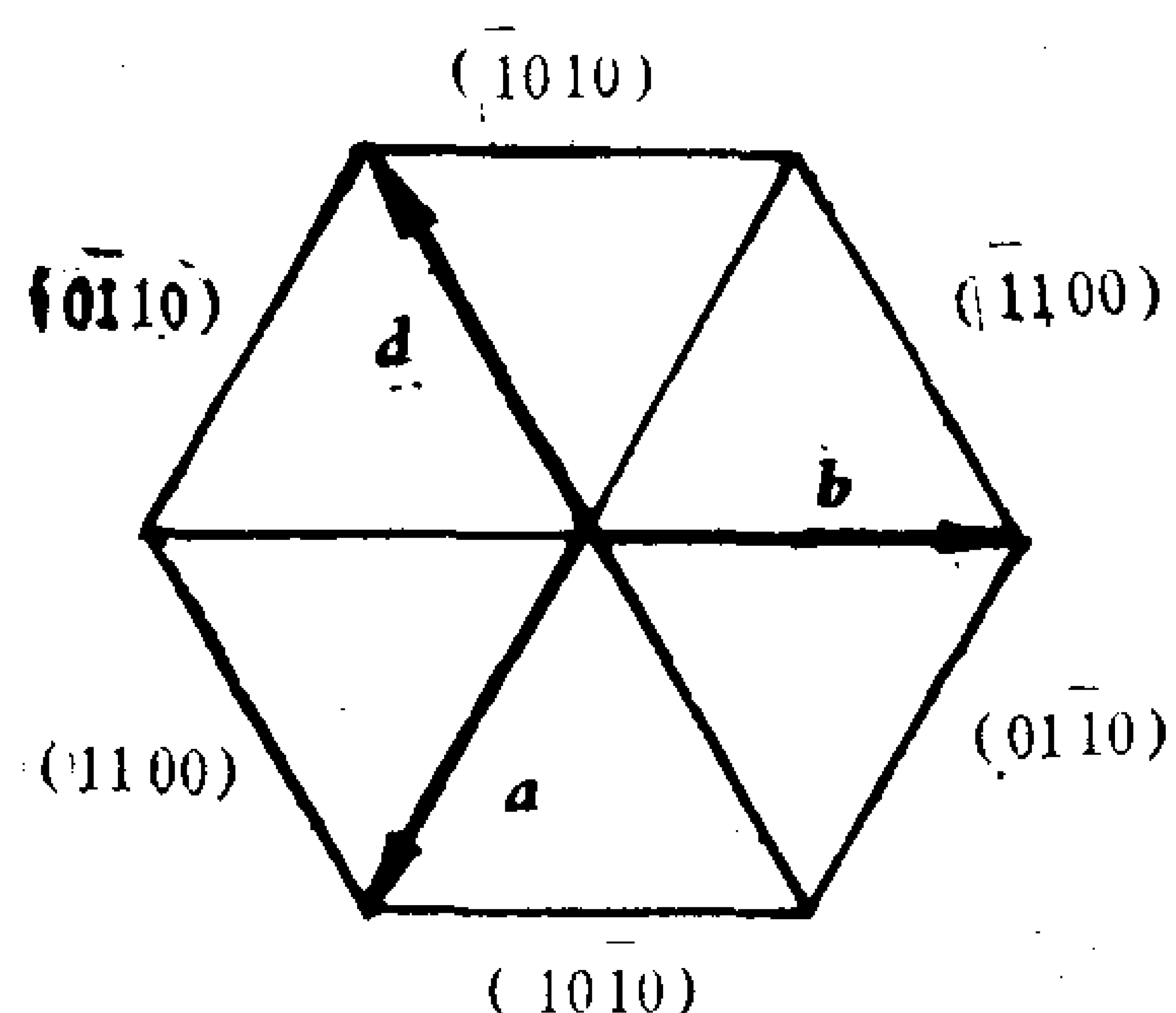


图 4.7 六角坐标系的水平截面

$$\boldsymbol{d} = -(\boldsymbol{a} + \boldsymbol{b}). \tag{4.4}$$

现在，我们将 $\boldsymbol{d}$ 引入，组成 4 轴坐标。这时，用 4 个指数写出上述 6 个面的指数，如图中所示，就看出前 3 个指数可以相互交换的关系。一般情况下，晶面指数$\{hkil\}$中前 3 个数可以交换和变号，但不能和第四个数交换，而且由于（4.4）式的关系，前 3 个指数必有以下关系

$$h + k + i = 0. \tag{4.5}$$

因此，前 3 个指数只能同时变号，于是 h, k, i 交换有 6 种，同时变号有 2 种，l 变号有 2 种，所以等效数为 $6 \times 2 \times 2 = 24$，等于 D_{6h} 的阶。

4.5 布喇菲点阵

前面关于晶系的讨论，使我们了解到所有晶体都按其点对称性特征分属于7种晶系，而每种晶系有一套惯用的晶轴矢量和晶胞，惯用晶胞的每个顶角都有一个格点，这是毫无疑问的。那么，除了顶角以外，是否还可以加进去一些格点而不破坏它的对称性特征呢？这就是本节要讨论的问题。

首先，我们看到每一个晶系都有一个只在顶角上有格点的简单晶胞，它在空间的延伸构成简单点阵，用符号“P”表示。

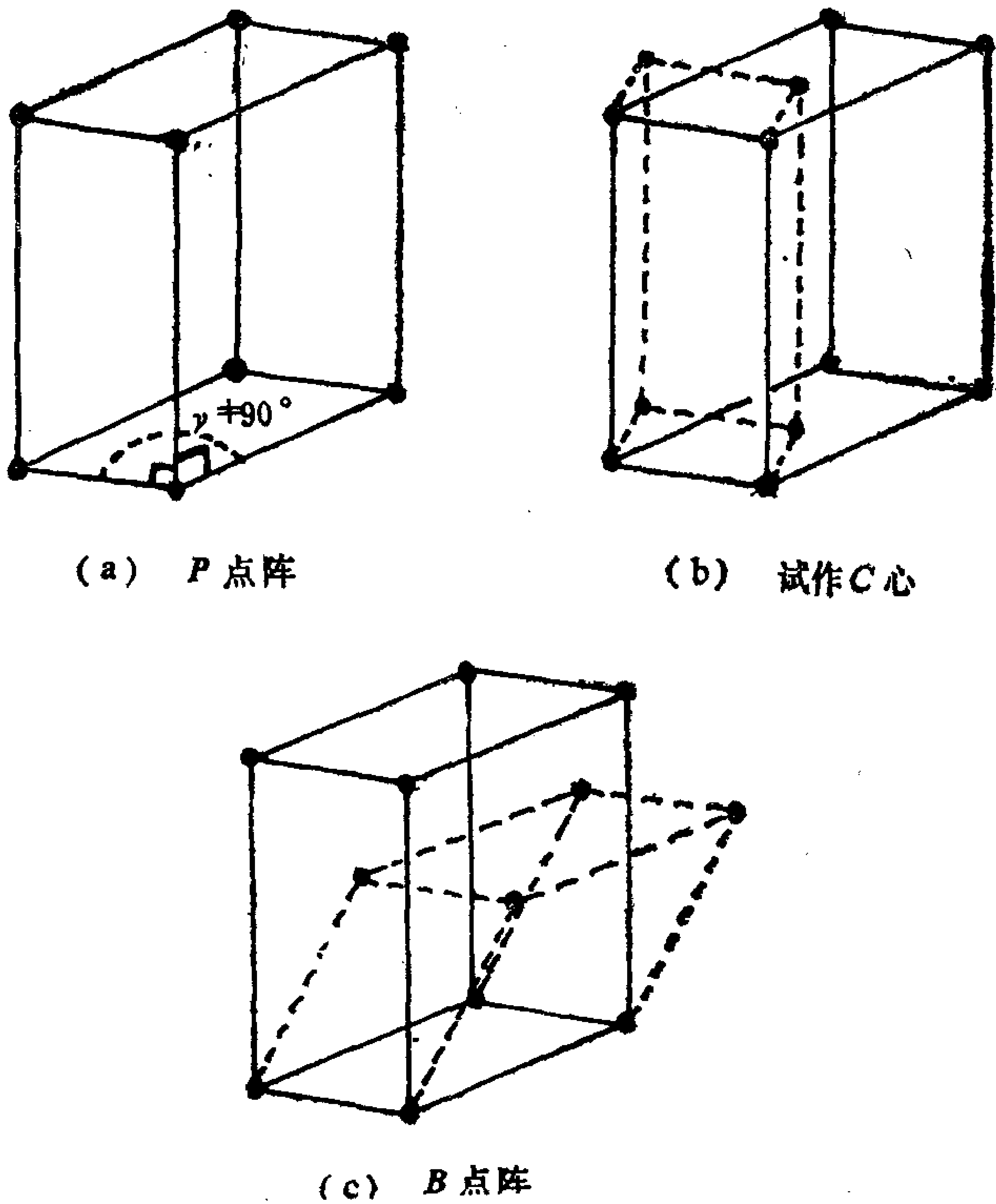
其次，我们考虑在简单晶胞上增加格点的可能性。由于新加的格点必须满足空间点阵的平移对称性条件，而且不能破坏点对称性特征，所以它只能加在以下一些位置上：（1）晶胞的体心上，用符号“I”表示；（2）晶胞的单面心上，用符号“A”，“B”或“C”表示；（3）晶胞的全部面心上，用符号“F”表示；（4）三方晶系晶胞的特殊位置，用符号“R”表示。前3种加心都不难理解，按晶轴矢量系统也不难写出它们的格点指数，只有第四种用于三方晶系的R心较为特殊。这种R心的实际意义在于：三方晶系的惯用晶胞与六方晶系的惯用晶胞相同，而R心的加入将使它转变为菱形点阵，从中可以取出菱形晶胞。

现在，我们逐一考虑各个晶系的情况。

（1）三斜晶系　它的特征对称性是没有对称性或只有对称心，对晶胞的选取没有限制，因此，无论在什么地方加入新的格点，总可以另外选出一个更小的晶胞。所以，三斜晶系只有一种晶胞，即简单晶胞P。

（2）单斜晶系　图4.8所示是单斜晶系有心化的几种情况，这里，我们采用第一种定向，将2次轴取作$\boldsymbol{c}$方向。从图中看到，使C面（即$\boldsymbol{ab}$面）有心化不能得到新的结果，因为可以另外取一个简单晶胞而不违反单斜晶系的条件，所以我们说$C \rightarrow$

P. 然而，B面（即 $\boldsymbol{ca}$ 面）的有心化是新的点阵，因为从中取不出满足单斜条件的简单晶胞. A面（即 $\boldsymbol{bc}$ 面）的有心化也是新的点阵，不过它和B面加心等价. 通常的习惯是重新选取晶轴矢量，使它成为B面心，至于其它几种有心化情况，可以证明有$I\to B$，$F\to B$. 于是，单斜晶系有两种晶胞：简单晶胞P和单面心晶胞B.



（a） P 点阵　　（b） 试作C心

（c） B 点阵

图 4.8 单斜晶胞有心化的几种情况

（3）正交晶系　对于正交晶系，体心、单面心和全面心都是新的点阵，不过单面心A，B，C可以通过重新选轴而使之并为一种，通常是取C. 于是，正交晶系有 4 种晶胞：P,C,I,F.

（4）四方晶系　在四方晶系中，不能有A心或B心，因为违

反它的特征对称性。加 I 心的是一个新的点阵，而 $C\to P,F\to I$，所以四方晶系有两种晶胞：P，I。

（5）立方晶系　在立方晶系中，不能有单面心，因为它将破坏 3 次轴对称性。加体心和全面心都是允许的，由此得到两种新的点阵。所以，立方晶系有 3 种晶胞：P，I，F。

（6）六方晶系和三方晶系　这两种晶系具有相同的简单晶胞（$a=b\neq c$，$\alpha=\beta=90°,\gamma=120°$），但其加心情况比较复杂。在图 4.9(a) 中，我们画出 4 个简单晶胞的正投影图。图(b) 给出几种加心的情况。首先，我们看在$\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ 0$ 位置加心的底心情况，这时，6 次轴和 3 次轴对称性都被破坏了，实际上变成了正交晶系，如图中虚线所示。如果在面心上加心，如图中"×"位置，它也将变为正交晶系。在体心上加心也造成对特征对称性的

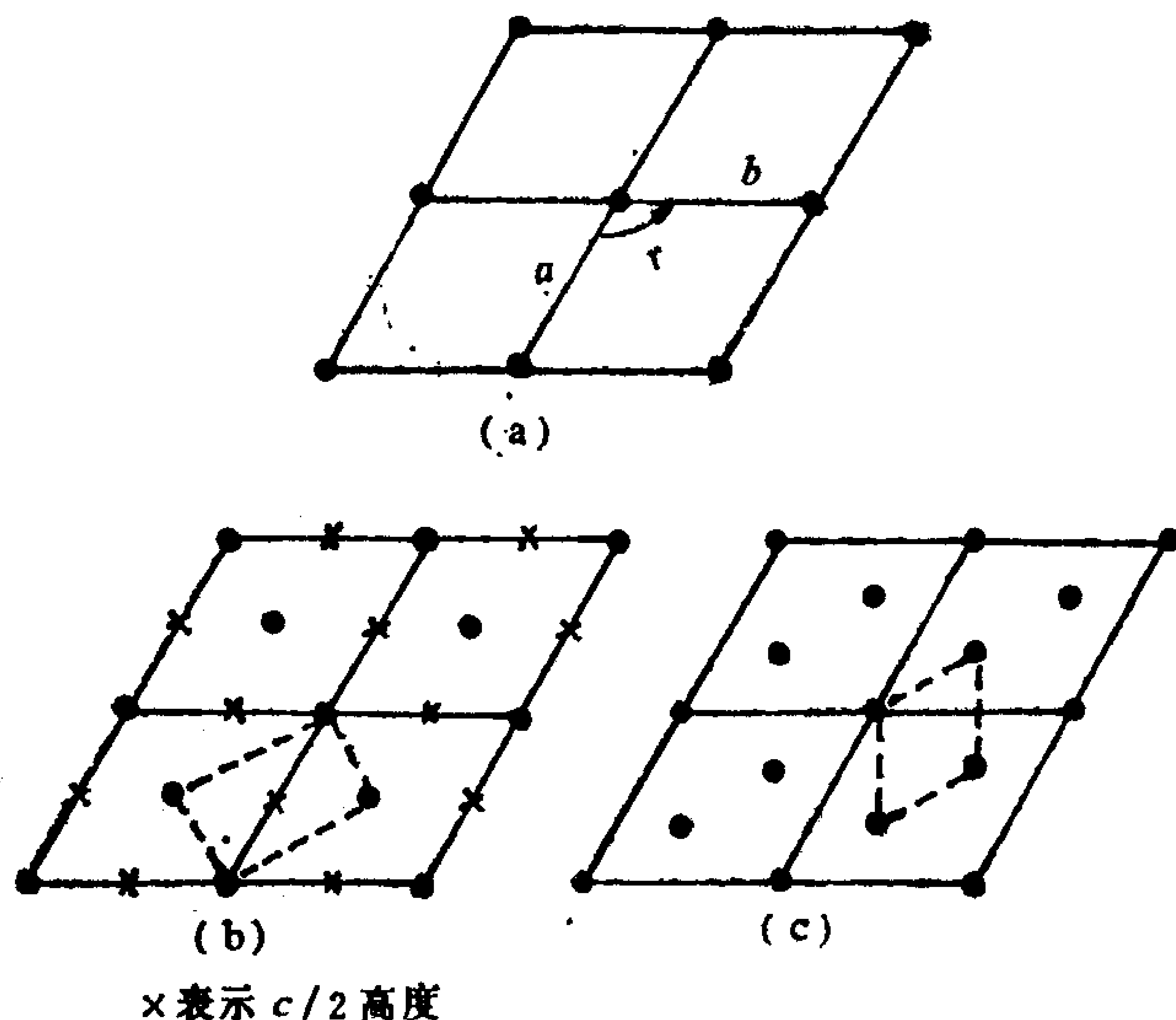


图 4.9　六方点阵中不可行的加心

破坏，所以，按其它晶系加心的方法，得不到新的点阵。不破坏

特征对称性的一种加心方法如图 4.9(c)，在 $\frac{1}{3}\ \frac{2}{3}\ 0$ 和 $\frac{2}{3}\ \frac{1}{3}\ 0$ 两个位置加心。这时，原有的特征对称性得到保持，但实际上它不是新的点阵，因为从中可以另外取一个更小的简单晶胞，如图中虚线所示。

可行的加心方法是在 $\frac{1}{3}\ \frac{2}{3}\ \frac{2}{3}$ 和 $\frac{2}{3}\ \frac{1}{3}\ \frac{1}{3}$ $\left[\text{成表为} \pm\left(\frac{2}{3}\ \frac{1}{3}\ \frac{1}{3}\right)\right]$ 两个位置上加心，于是得到图 4.10 所示的新点阵。不过，这种点阵没有 6 或 $\bar{6}$ 轴，但有 $\bar{3}$ 轴，应属于三方晶系。实际上，这是三方晶系中的菱形点阵，从中可以选出一个菱形晶胞，而且这种菱形晶胞是初基的。这种菱形点阵用“R”表示。

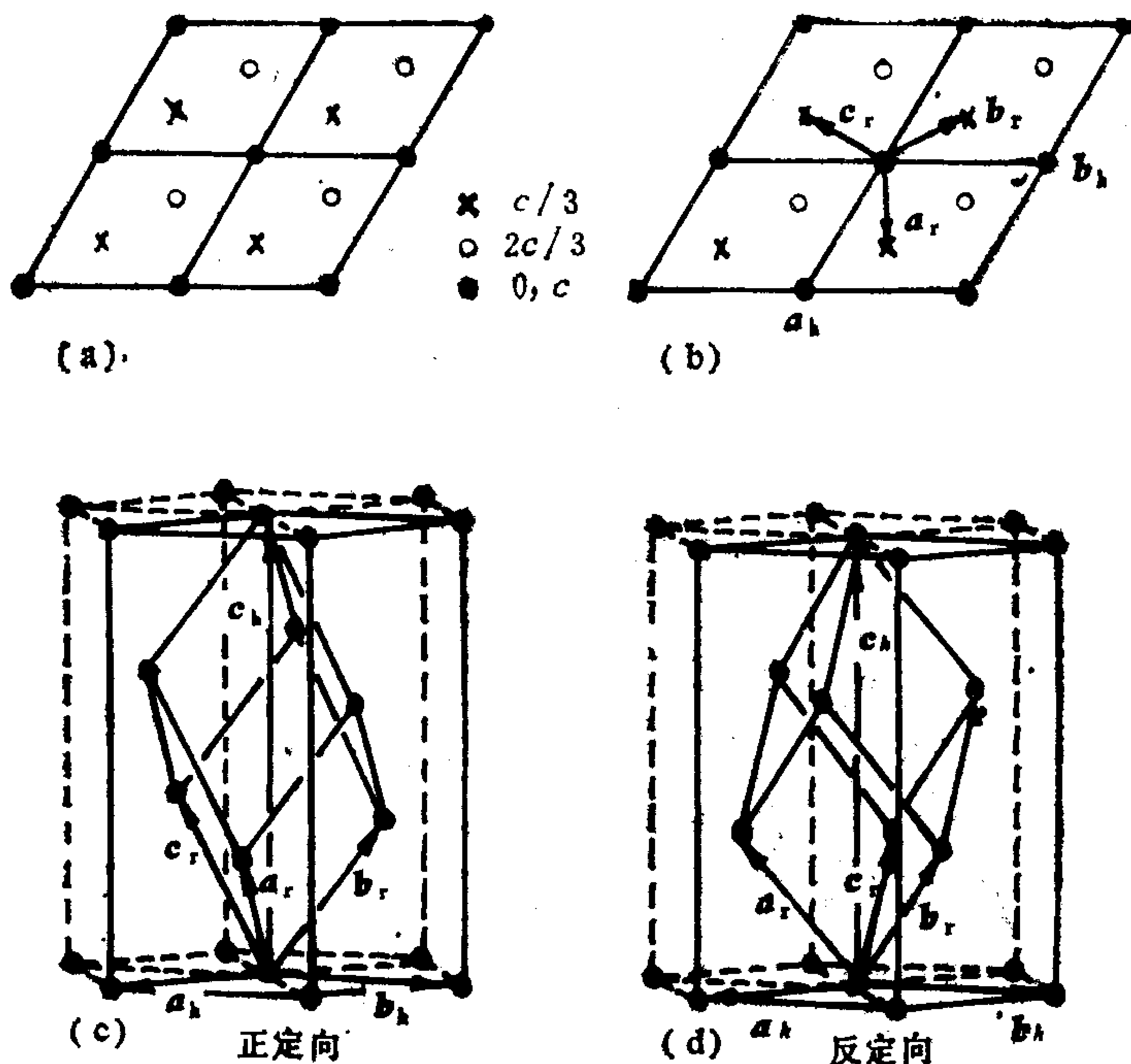


图 4.10　六方点阵中可行的加心

于是我们看到，六方晶系只有一种简单晶胞 P，三方晶系除了有同六方晶系中相同的简单晶胞 P 之外，还有菱形晶胞 R。当

然，菱形点阵中也可以按六角坐标轴取带有双心的晶胞，符号仍用R，以别于简单晶胞P。这是晶体结构分析工作常采用的方法，因为六角坐标轴比较容易处理。

菱形点阵中双心位置除了刚才说的$\pm\left(\frac{2}{3}\ \frac{1}{3}\ \frac{1}{3}\right)$之外，还可以是$\pm\left(\frac{1}{3}\ \frac{2}{3}\ \frac{1}{3}\right)$，前者称为正定向，后者称为反定向，后者相对于前者转了180°。图4.10(c)和(d)是正定向和反定向的立体图示。

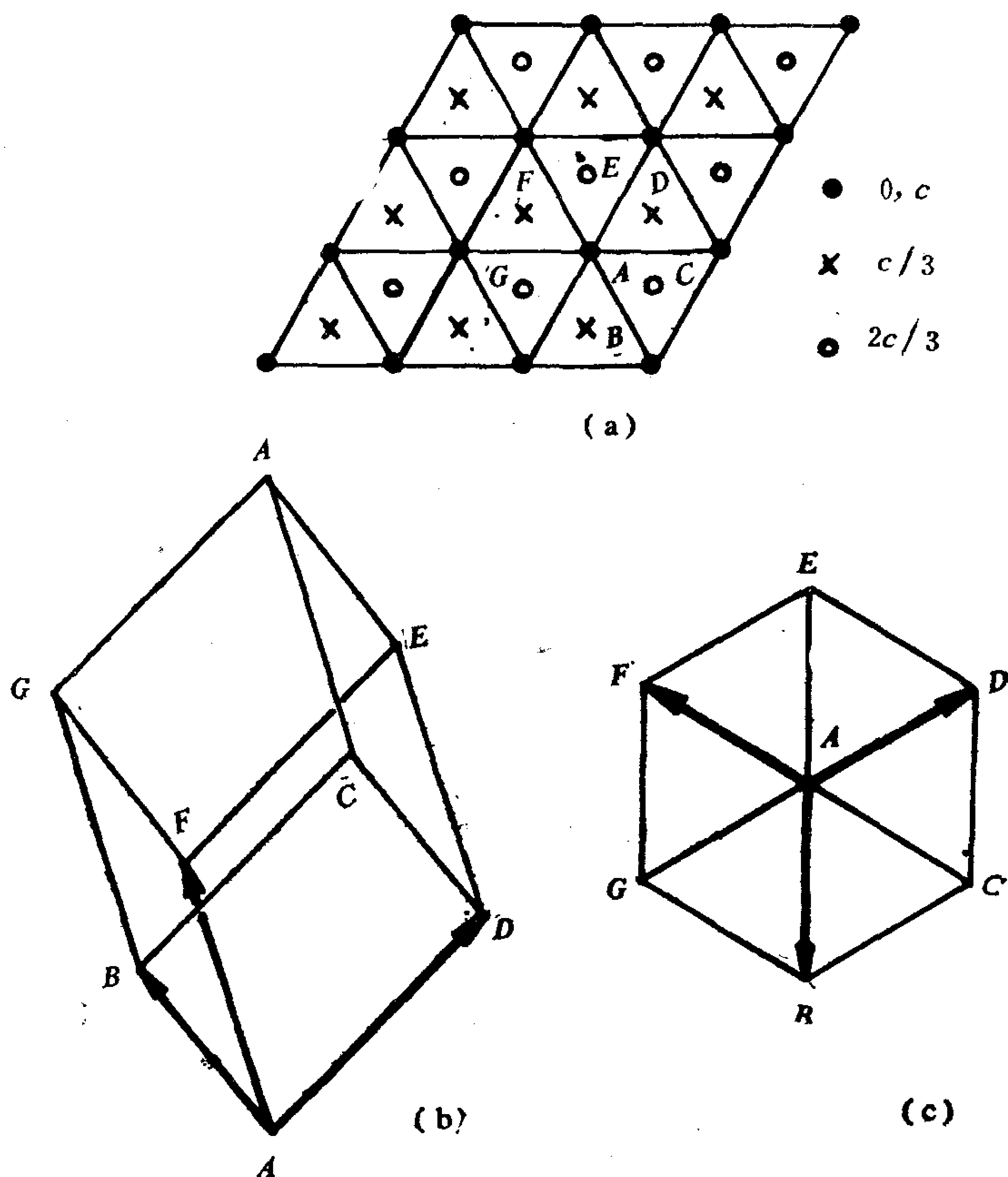


图 4.11 菱形晶胞与双心晶胞之间的关系

现在，我们来讨论三方晶系中菱形晶胞和双心晶胞之间的关系。在图 4.11 中，(a) 为9个双心晶胞的正投影图，图中加心点都标出了它们的高度. 取 A 点为原点，取 A 到 3 个最近邻点 B, D, F 格矢为菱形晶胞的基矢 $\boldsymbol{a}_r, \boldsymbol{b}_r, \boldsymbol{c}_r$，由此作出菱形晶胞如图 (b) 所示，而此菱形晶胞沿 3 次轴方向的投影如图(c)所示。

令双心晶胞的晶轴矢量为 $\boldsymbol{a}_h$, $\boldsymbol{b}_h$, $\boldsymbol{c}_h$. 此处，我们用下标 r 代表菱形晶胞，h 代表双心晶胞. 根据图4.11，可以写出它们之间的关系为

$$\begin{pmatrix} \boldsymbol{a}_r \\ \boldsymbol{b}_r \\ \boldsymbol{c}_r \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{2}{3} & \frac{1}{3} & \frac{1}{3} \\ -\frac{1}{3} & \frac{1}{3} & \frac{1}{3} \\ -\frac{1}{3} & -\frac{2}{3} & \frac{1}{3} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \boldsymbol{a}_h \\ \boldsymbol{b}_h \\ \boldsymbol{c}_h \end{pmatrix}, \tag{4.6}$$

$$\begin{bmatrix} \boldsymbol{a}_h \\ \boldsymbol{b}_h \\ \boldsymbol{c}_h \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & -1 & 0 \\ 0 & 1 & -1 \\ 1 & 1 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \boldsymbol{a}_r \\ \boldsymbol{b}_r \\ \boldsymbol{c}_r \end{bmatrix}. \tag{4.7}$$

这两个变换矩阵互为逆矩阵，即它们之积为单位矩阵。

对于空间一点的坐标，如果要从一种坐标系变换到另一个坐标系，那么变换矩阵就是上述两个矩阵的转置逆矩阵. 令(4.6)和 (4.7) 式的变换矩阵依次为 T 和 T^{-1}，则有

$$\begin{bmatrix} x_r \\ y_r \\ z_r \end{bmatrix} = \tilde{T}^{-1} \begin{bmatrix} x_h \\ y_h \\ z_h \end{bmatrix}, \tag{4.8}$$

$$\begin{bmatrix} x_h \\ y_h \\ z_h \end{bmatrix} = \tilde{T} \begin{bmatrix} x_r \\ y_r \\ z_r \end{bmatrix}. \tag{4.9}$$

现证明如下：对于空间一点，其位矢是不变的，即

$$x_r\boldsymbol{a}_r + y_r\boldsymbol{b}_r + z_r\boldsymbol{c}_r = x_h\boldsymbol{a}_h + y_h\boldsymbol{b}_h + z_h\boldsymbol{c}_h, \tag{4.10}$$

于是写成矩阵形式有

$$[x_r\ y_r\ z_r]\begin{bmatrix}a_r\\b_r\\c_r\end{bmatrix}=[x_h\ y_h\ z_h]\begin{bmatrix}a_h\\b_h\\c_h\end{bmatrix}=[x_h\ y_h\ z_h]T^{-1}\begin{bmatrix}a_r\\b_r\\c_r\end{bmatrix}, \tag{4.11}$$

所以

$$[x_r\ y_r\ z_r]=[x_h\ y_h\ z_h]T^{-1}, \tag{4.12}$$

这正是式（4.8）．然后，用 $\tilde{T}$ 矩阵乘式（4.8）两边，而 $\tilde{T}\tilde{T}^{-1}=I$ 为单位矩阵，于是得式（4.9）．

现在，将式（4.8）和（4.9）具体写出来，即得空间一点在菱形坐标系中的坐标和在六角坐标系中的坐标之间转换关系为

$$\begin{bmatrix}x_r\\y_r\\z_r\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}1&0&1\\-1&1&1\\0&-1&1\end{bmatrix}\begin{bmatrix}x_h\\y_h\\z_h\end{bmatrix}, \tag{4.13}$$

$$\begin{pmatrix}x_h\\y_h\\z_h\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}\frac{2}{3}&-\frac{1}{3}&-\frac{1}{3}\\\frac{1}{3}&\frac{1}{3}&-\frac{2}{3}\\\frac{1}{3}&\frac{1}{3}&\frac{1}{3}\end{pmatrix}\begin{pmatrix}x_r\\y_r\\z_r\end{pmatrix}. \tag{4.14}$$

以上转换关系，在讨论三方晶系空间群问题中经常需要用到，因为三方晶系中的菱形点阵也常被从中选出一个双心晶胞来讨论，俯视图中给出的坐标通常也是六角坐标系中的。

以上对各晶系的讨论，共得到 14 种形式的晶胞，也就是有14种空间点阵．如果只考虑点阵，这些点阵就被称为布喇菲点阵或布喇菲格子，14种惯用晶胞就称为布喇菲晶胞。

需要指出，布喇菲点阵是脱离了物理实体的空间点阵，因而它们所具有的点对称性是各晶系中对称性最高的点群．14种布喇菲点阵所具有的点对称性共有 $\bar{1}(S_2)$，$2/m(C_{2h})$，$mmm(D_{2h})$，

$4/mmm(D_{4h})$，$\bar{3}m(D_{3d})$，$6/mmm(D_{6h})$ 和 $m3m(O_h)$共 7 种，而这 7 种点对称性正好是 7 种晶系中对称性最高的点群。不过，三方晶系有些特殊，它的惯用晶胞除了 R 晶胞之外还有 P 晶胞，

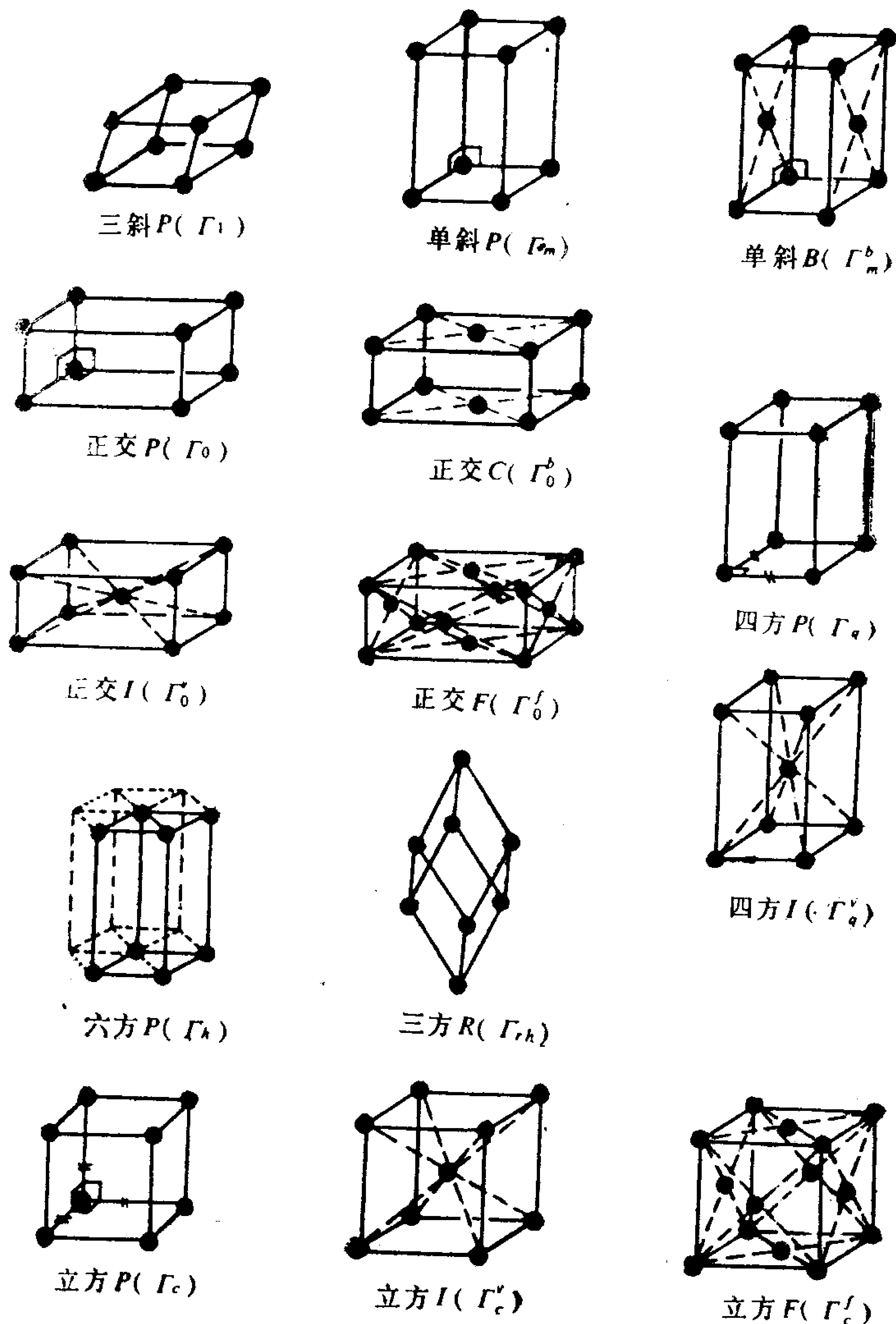


图 4.12 14 种布喇菲晶胞

但P晶胞的布喇菲点阵却具有$6/mmm(D_{6h})$的点对称性。这只有在引入基元（物理实体）之后才能真正识别它所属的晶系。

因此，这里有一个问题需要强调一下。晶体的点群和晶系都是在实实在在的物理实体基础上划分的，前面讨论各晶系可能具有什么样的惯用晶胞过程中，虽然说的是点阵，但实际上仍然是物理实体的划分。如果仅只考虑点阵，那么三方晶系中与六方晶胞外形相同的三方晶胞就不复存在，因为它的点阵具有6次对称性，它将变成六方晶系。可见，如果仅只考虑点阵，三方晶系就只有一种晶胞，即菱形晶胞R。外形相同的六方晶胞和三方晶胞只有在考虑了基元（物理实体）的对称性之后才能区别开来，前者的基元应有6或$\bar{6}$对称性，后者的基元应有3或$\bar{3}$的对称性。

图4.12是14种布喇菲晶胞的图示，括号内是布喇菲点阵的熊夫利符号。这14种布喇菲晶胞有7种是初基的，另外7种是非初基的。

4.6 维格纳-赛兹晶胞

在本章的最后，我们介绍一种很有用的晶胞，称为维格纳-赛兹晶胞，有时也称为近域晶胞。

取空间点阵中任意一个格点为原点，向所有近邻及次近邻格点作格矢，然后再作这些格矢的垂直平分面，于是，这些平面在原点周围所围成的体积最小的多面体就是维格纳-赛兹晶胞。

维格纳-赛兹晶胞只含有一个格点，体积和初基晶胞体积相等。虽然它一般地不是平行六面体，但用它在空间密排，同样能得到整个空间点阵，所以它确实是一个合理的晶胞。它的显著特点在于：格点处于中心位置，而外形鲜明地表现出它所属晶系的全部点对称性。将这一特点应用于固体物理理论分析工作非常方便。例如，在电子能带理论中，将原子取为格点位置，即维格纳-赛兹晶胞的中心位置，于是，讨论原子核势场对电子的作用将

非常方便。

图 4.13 所示是体心立方点阵和面心立方点阵中的维格纳-赛兹晶胞。在体心立方点阵中，它是十四面体，如图 (a)；在面心立方点阵中，它是十二面体，如图 (b)。

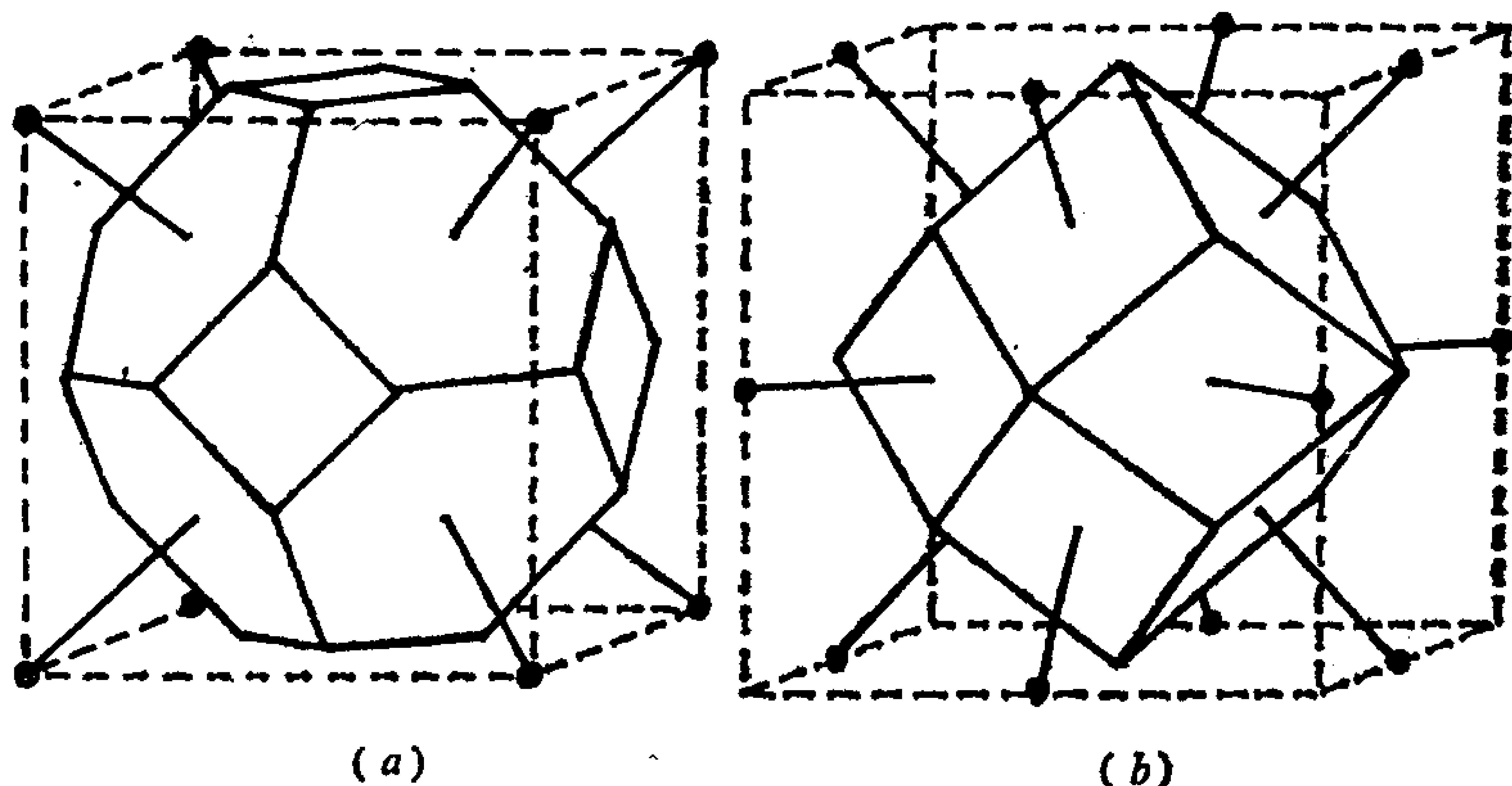


图 4.13 维格纳-赛兹晶胞

4.7 习　　题

1）证明在任何一个通过原点的旋转对称轴 [1(C_1) 除外] 上恒有无穷多个间距相等的格点。

2）取 5 个立方体，在每一个立方体表面涂以某种颜色，使它们分别具有 5 种立方点群对称性。

3）对于具有唯一的 $\bar{4}(S_4)$ 轴的晶体，证明可以选取晶轴矢量关系：$a=b\neq c$，$\alpha=\beta=\gamma=90°$。

4）试从菱形点阵中选取一个三方晶胞 ($a=b\neq c$，$\alpha=\beta=90°$，$\gamma=120°$)，说明三方晶胞是有心的，其体积为菱形晶胞的 3 倍。

5）试在六方晶系的点阵中：（1）取出一个晶胞，使其晶胞参量 $a\neq b\neq c$，$\alpha=\beta=\gamma=90°$；（2）能否根据这一结果认为

它属于正交晶系？为什么？

6）试用极射赤面投影方法，从 432(O) 群的国际符号出发导出其全部对称要素和一般等效点系。

7）写出点群 $\bar{4}3m(T_d)$ 中以下等效点、方向、面的全部符号：（1）xyz；（2）$\langle uvv\rangle$；（3）$\{h00\}$。

8）证明六方格子的四轴坐标系中，面指数的前 3 个指数有关系 $h+k+i=0$。

9）试从点群 $6/mmm(D_{6h})$ 中举出两个开形单形的例子。

10）证明单斜晶系中的晶胞 $I\rightarrow B$，$F\rightarrow B$。

11）每个晶系中有若干个点群和若干个布喇菲晶胞，那么点群和布喇菲晶胞之间是否有从属关系？

12）考虑立方晶系中 P，I，F 三种点阵，令惯用晶胞轴长为 a，试求这 3 种点阵中最近邻阵点数和距离，次近邻阵点数和距离。

13）试导出二维情况下的 4 种晶系和 5 种布喇菲点阵。

5 二维空间群（平面群）

5.1 空间群概念初步

根据实际问题的需要，人们可以在不同程度的细节上对晶体进行描述。比如说，为了解晶体所属的晶系和点阵类型，只需要确定一下究竟属于 7 种晶系的哪一种，以及属于 14 种布喇菲点阵的哪一种就可以了。如果希望深入一步，可以确定它属于32种点群的哪一种。这对于表述晶体宏观性质张量的分量之间关系以及研究其电子能带性质等都是不可少的。在前几章中，我们系统地讨论了晶体的点对称性和平移对称性。为了全面地描述从微观上看来可视为无限大的晶体，还必须把点操作和平移操作结合起来，而且要考虑到新出现的对称操作，这就是要进一步讨论的空间群。所谓晶体学空间群，就是能使从微观上看来可视为无限大的晶体的性质得以复原的所有对称操作的集合，而这些操作的集合构成完全符合数学定义的群。

实际上，晶体并不是无限大的，只是从微观尺度上可视为无限大，为了在数学上方便处理，通常是引入一个周期性边界条件。例如，一维点阵，设有N个格点，则可以设想它是无限长点阵的一个重复单元，第 1 个格点和假想的第 $N+1$ 个格点性质相同，这就是一维点阵的周期性边界条件。仿此，可以推广到二维和三维点阵，这是固体物理和固体理论中经常采用的方法。这种周期性边界条件可以表为

$$\psi(\boldsymbol{r})=\psi(\boldsymbol{r}+N_1\boldsymbol{a}_1)=\psi(\boldsymbol{r}+N_2\boldsymbol{a}_2)=\psi(\boldsymbol{r}+N_3\boldsymbol{a}_3), \qquad (5.1)$$

式中 ψ 代表某种性质，N_1,N_2,N_3 依次为 $\boldsymbol{a}_1,\boldsymbol{a}_2,\boldsymbol{a}_3$ 方向的格

点数，而$N=N_1N_2N_3$为总格点数。

对于一个有N个格点的有限晶体，除了使一个晶胞平移到每一个其它晶胞的N个单纯的平移对称操作之外，还有使晶胞本身能够复原的h个点对称操作或由点操作和平移操作结合而来的非点式对称操作，这才是整个晶体的对称操作，所以，空间群共有hN个对称操作。这里要提醒注意，由于采用了周期性边界条件，平移变为可能，于是这h个能使晶胞本身复原的对称操作不一定构成点群，其中有些对称操作可能含有平移成分。这种含有平移成分的对称操作称为非点式对称操作，因为在它的作用下，没有不动的点。这h个对称操作与平移群恒等操作相乘，实际上仍然是这h个对称操作，称为空间群的基本操作，而它与平移群的其它操作相乘则称为非基本操作。从基本操作可以得到空间群的全部操作，这是它的重要意义所在。如果这h个基本对称操作全部是点操作，那么，它们将构成点群，这就是该晶体的点群。由此导出的空间群称为点式空间群。反之，如果这h个基本对称操作中，有一部分是非点式操作，则由此导出的空间群称为非点式空间群。此时的h个对称操作并不构成群，但它和某一个点群有对应关系。

空间群操作通常用赛兹算符描述。若空间群操作中的点操作为R，平移操作为$\boldsymbol{t}$，则赛兹算符为$\{R|\boldsymbol{t}\}$，它对一般位矢$\boldsymbol{r}$的作用是

$$\{R|\boldsymbol{t}\}\boldsymbol{r}=R\boldsymbol{r}+\boldsymbol{t}. \tag{5.2}$$

可以证明，空间群操作的集合确实构成符合数学定义的群。现证明如下：

（1）考虑集合内两个操作$\{R|\boldsymbol{t}\}$和$\{S|\boldsymbol{u}\}$相乘，有

$$\begin{aligned}\{R|\boldsymbol{t}\}\{S|\boldsymbol{u}\}\boldsymbol{r}&=\{R|\boldsymbol{t}\}(S\boldsymbol{r}+\boldsymbol{u})\\&=R(S\boldsymbol{r}+\boldsymbol{u})+\boldsymbol{t}=RS\boldsymbol{r}+R\boldsymbol{u}+\boldsymbol{t}\\&=\{RS|R\boldsymbol{u}+\boldsymbol{t}\}\boldsymbol{r},\end{aligned} \tag{5.3}$$

由于RS仍为点操作，$R\boldsymbol{u}+\boldsymbol{t}$仍为平移操作，所以结果仍为

空间群的一个操作。

（2）显然有恒等操作，即$\{1|\mathbf{0}\}$或$\{E|\mathbf{0}\}$。

（3）$\{R|\boldsymbol{t}\}$的逆操作是$\{R^{-1}|-R^{-1}\boldsymbol{t}\}$，因为

$$\{R|\boldsymbol{t}\}\{R^{-1}|-R^{-1}\boldsymbol{t}\}=\{1|\mathbf{0}\}. \qquad (5.4)$$

（4）可以证明空间群的操作服从结合律.例如,由式(5.3)知赛兹算符乘法关系为

$$\{R|\boldsymbol{t}\}\{S|\boldsymbol{u}\}=\{RS|R\boldsymbol{u}+\boldsymbol{t}\}, \qquad (5.5)$$

于是有

$$\begin{aligned}\{R|\boldsymbol{t}\}[\{S|\boldsymbol{u}\}\{Q|\boldsymbol{v}\}]&=\{R|\boldsymbol{t}\}\{SQ|S\boldsymbol{v}+\boldsymbol{u}\}\\&=\{RSQ|RS\boldsymbol{v}+R\boldsymbol{u}+\boldsymbol{t}\},\\ [\{R|\boldsymbol{t}\}\{S|\boldsymbol{u}\}]\{Q|\boldsymbol{v}\}&=\{RS|R\boldsymbol{u}+\boldsymbol{t}\}\{Q|\boldsymbol{v}\}\\&=\{RSQ|RS\boldsymbol{v}+R\boldsymbol{u}+\boldsymbol{v}\}.\end{aligned}$$

二者相等。满足结合律。

以上四条，证明了空间群操作的集合确实构成符合数学定义的群。我们在后面将看到，在研究各种空间群时，式（5.2）很有用。此外，我们还看到，任何平移对称操作均可用赛兹算符$\{1|\boldsymbol{t}_n\}$或$\{E|\boldsymbol{t}_n\}$描述，此外$\boldsymbol{t}_n$为格矢。同样，任何点对称操作，当其对称要素通过原点时，可表为赛兹算符$\{R|\mathbf{0}\}$，而当其对称要素不通过原点时可表为$\{R|\boldsymbol{\tau}'\}$，此处R为点对称操作，$\boldsymbol{\tau}'$为附加位移。关于$\boldsymbol{\tau}'$的含意，我们将在后面讨论。

在非点式对称操作中，有一个比基本平移还小的分数平移$\boldsymbol{\tau}_0$和旋转操作或反映操作相结合，因而当对称要素通过原点时，其赛兹算符为$\{R|\boldsymbol{\tau}_0\}$；当对称要素不通过原点时为$\{R|\boldsymbol{\tau}_0+\boldsymbol{\tau}'\}$。以后，我们通常用$\boldsymbol{\tau}_0$代表分数平移，$\boldsymbol{\tau}'$代表附加平移，$\boldsymbol{t}$代表格矢。这两种非点式对称操作的对称要素分别称为螺旋轴和滑移面。对于某个空间群,其基本对称要素中是否有非点式对称要素，通常从空间群的国际符号即可分辨。

5.2 二维点群、晶系和布喇菲点阵

二维情况下的点群、晶系和布喇菲点阵可以用与三维情况相同的方法导出。在前面几章中，我们已留下习题，让读者自己去推导。下面，我们只给出推导的结果。

（1）**二维晶体学点群** 在二维情况下，点对称要素只有 $1(C_1)$，$2(C_2)$，$3(C_3)$，$4(C_4)$，$6(C_6)$ 种旋转对称轴和 $m(\sigma)$ 镜线，这种镜线是垂直于这个二维平面的反映面在此平面上的交线，由它们可以导出10种二维晶体学点群，其国际符号和熊夫利符号如下：

$$\begin{array}{cccccccccc} 1 & 2 & 3 & 4 & 6 & 1m & 2mm & 3m & 4mm & 6mm \\ C_1 & C_2 & C_3 & C_4 & C_6 & \sigma & C_{2v} & C_{3v} & C_{4v} & C_{6v} \end{array}$$

图 5.1 所示的是 10 种二维晶体学点群的对称要素和一般等效点的极射赤面投影图。

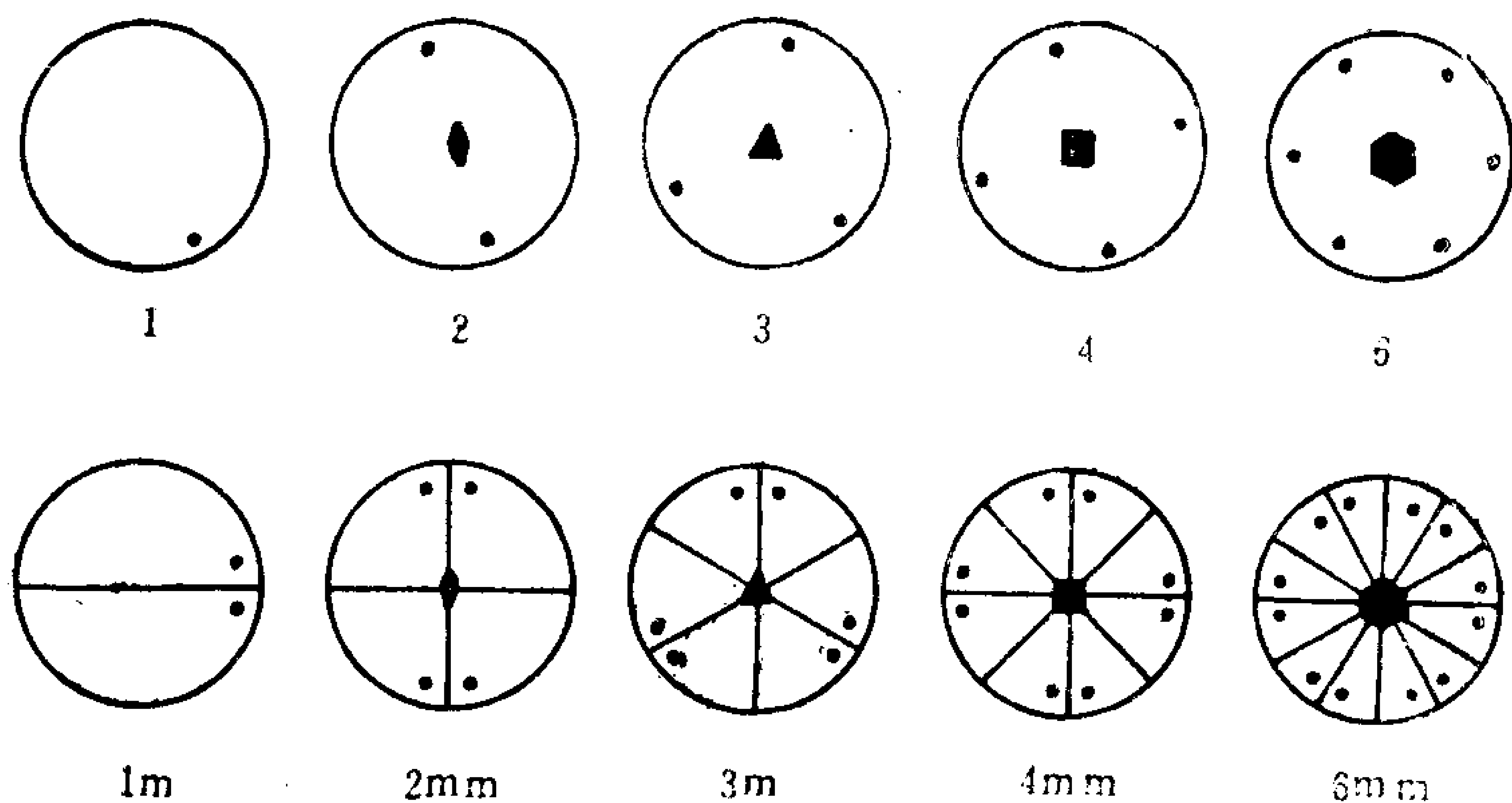


图 5.1 10 种二维晶体学点群的极射赤面投影图

（2）**二维晶系** 二维情况下的晶轴矢量取为 $\boldsymbol{a}$ 和 $\boldsymbol{b}$，根据选取晶轴矢量的原则和二维点群的对称性特征，可分为 4 种晶系。表 5.1 列出了 4 种晶系的特征对称性，惯用晶胞参量关系和

属于该晶系的点群等资料。

表 5.1 二维晶体有关资料

晶　系	特征对称性	惯用晶胞参量关系	点　群	布喇菲晶胞
斜方	1 或 2	$a \neq b$，$\gamma \neq 90°$	1，2	p
长方	m	$a \neq b$，$\gamma = 90°$	$1m$，$2mm$	p，c
正方	4	$a = b$，$\gamma = 90°$	4，$4mm$	p
六方	3 或 6	$a = b$，$\gamma = 120°$	3,$3m$,6,$6mm$	p

（3）二维布喇菲点阵　除长方晶系有 2 种布喇菲点阵之外，其它晶系各有 1 种，所以总共有 5 种。布喇菲点阵的符号与三维的相同，但改为小写字母。

下一节开始，我们将在上述二维点群、晶系和布喇菲点阵的基础上，讨论二维空间群。

5.3 点式平面群

二维空间群也称平面群，它由点操作和平移操作结合而来。如果平面群中的基本对称要素为交于一点的点对称操作，则称为点式平面群。否则，基本对称要素中有非点式对称要素，则为非点式平面群。在平面群中，非点式对称操作只有滑移操作一种，相关的对称要素为滑移线。

平面群共有 17 种，其中 13 种是点式平面群。将 10 种二维点群直接配置到所属晶系的布喇菲点阵上，即导出 13 种点式平面群。然后，将滑移线引入作为一个基本对称要素，即导出另外 4 种非点式平面群。

为了解点式平面群是如何导出的，现在我们以正方 p 点阵为例，具体看一看推导的过程。

正方晶系有两种点群：$4(C_4)$ 和 $4mm(C_{4v})$。因此，点群

与 p 晶胞结合，可以产生两种平面群。

现在，我们先考虑将 $4(C_4)$ 与正方 p 晶胞结合的情况。图5.2所示是正方 p 晶胞，4个顶角为格点位置。按《国际表》中惯用的方法，取左上角格点位置为原点，取 $\boldsymbol{a}$ 向下，$\boldsymbol{b}$ 向右。我们可采取以下步骤推导：

（1）在左上角原点附近取一个一般点，坐标为 xy，如图中 a 点。

（2）将4次对称轴置于原点，于是在4次轴作用下，得到3个新的点，如图中 b,c,d 点，其坐标是 $\bar{y}x,\bar{x}\bar{y},y\bar{x}$。

（3）根据平移对称性，各顶角格点周围也应有同样排布的点，它们是由上述4个点加 $\boldsymbol{a}$，加 $\boldsymbol{b}$ 和加 $\boldsymbol{a}+\boldsymbol{b}$ 而得到。例如，b' 点坐标是 $(1-y,x)$，c' 点坐标是 $(1-x,1-y)$，d' 点坐标是 $(y,1-x)$，f 点坐标是 $(-x,1-y)$。

（4）根据点的分布找出新增加的对称要素。例如，由 a，b',c',d' 关系可以找出位于晶胞中心位置的4次轴，如图中 i；由 a，f 关系可以找出位于晶胞边心位置的2次轴，如图中 m。

（5）最后，由已知对称要素的相互作用，找出其它所应有的4次轴和2次轴。

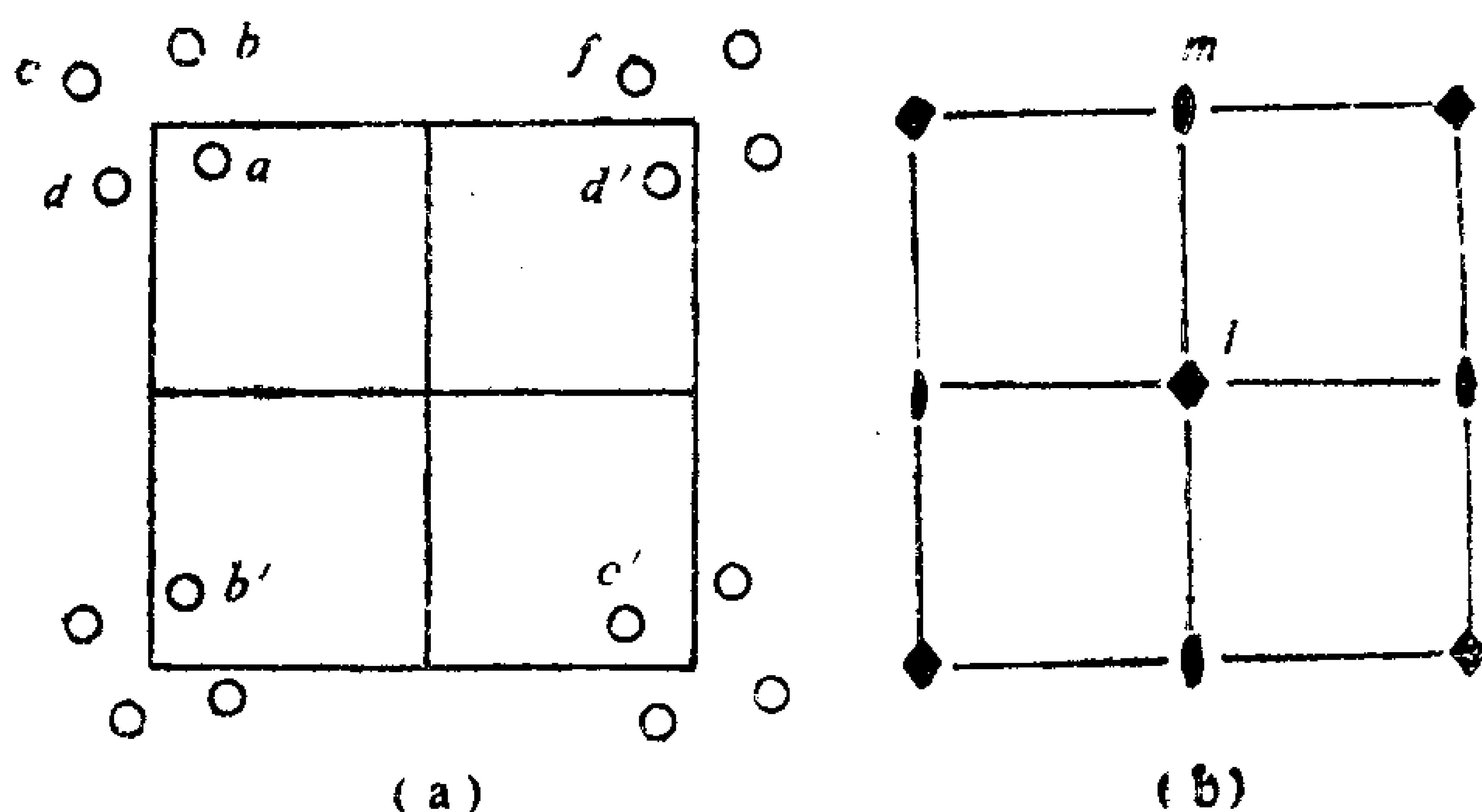


图 5.2 平面群 p4 图示

从以上推导过程和结果，我们需要强调指出：

（1）每个格点周围有4个点，这是点群$4(C_4)$的等效点系，它所代表的是一个具有点群$4(C_4)$对称性的物理实体，也是对应于一个格点的基元。因此，这里讨论的是晶体结构，而不是单纯的平面点阵。

（2）在晶胞内有4个点，这是平面群$p4$的一般等效点系，是对应于晶胞的物理实体。平面群一般等效点数g和点群一般等效点数h之间的关系是

$$g = nh, \tag{5.6}$$

此处n是晶胞的格点数。

（3）晶胞内除格点位置具有$4(C_4)$的对称性之外，还有其它也具有一定的对称环境的特殊位置。它们具有的对称性称为位置对称性。例如，$\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}$点的位置对称性为$4(C_4)$，$\frac{1}{2}\ 0$和$0\ \frac{1}{2}$两个点的位置对称性为$2(C_2)$。这些位置在《国际表》中用字母a，b，c，…，按对称性从高到低表示，称为乌科夫符号。表5.2所列是平面群$p4$中各种位置的乌科夫符号及有关资料。

（4）对于用乌科夫符号区别开来的各个位置，都有这样的关系：位置点群的阶乘以晶胞内此种位置的个数等于平面群一般等效点数。实际上，这正是式(5.6)所表达的内容，因为h是位置点群的阶，n是位置个数。

表 5.2　平面群$P4$中各种位置的乌科夫符号

乌科夫符号	位置对称性	等效位置数	等效位置坐标
d	$1(E)$	4	xy, $\bar{x}\bar{y}$, $\bar{y}x$, $y\bar{x}$
c	$2(C_2)$	2	$\frac{1}{2}0$, $0\frac{1}{2}$
b	$4(C_4)$	1	$\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}$
a	$4(C_4)$	1	0 0

（5）平面群的国际符号 $p4$ 具有明确含意，其中第一个位置的字母代表晶胞类型，其后的对称要素符号代表基本对称要素。可见，国际符号给我们提供了相当基本的信息。

现在，我们再回到正方晶胞 p 上来，讨论点群 $4mm(C_{4v})$ 放到格点上的情况。推导的过程基本上与前相同，结果如图 5.3 所示。现在，除了点对称要素之外，出现了滑移线，如图中虚线所示。在滑移操作的作用下，p 点到 q，q 点到 p'。这是〈11〉方向的滑移线，滑移操作中的平移量为$(\boldsymbol{a}+\boldsymbol{b})/2$，它通过 2 次轴所在位置，但不通过原点。关于滑移线的含意，我们将在后面一节里再作介绍。这样，我们得到平面群 $p4mm$。不过需要指出，虽然出现了滑移线，但它不是基本对称要素，平面群 $p4mm$ 的基本对称操作是 $4mm$。表 5.3 列出乌科夫符号及其有关的资料。

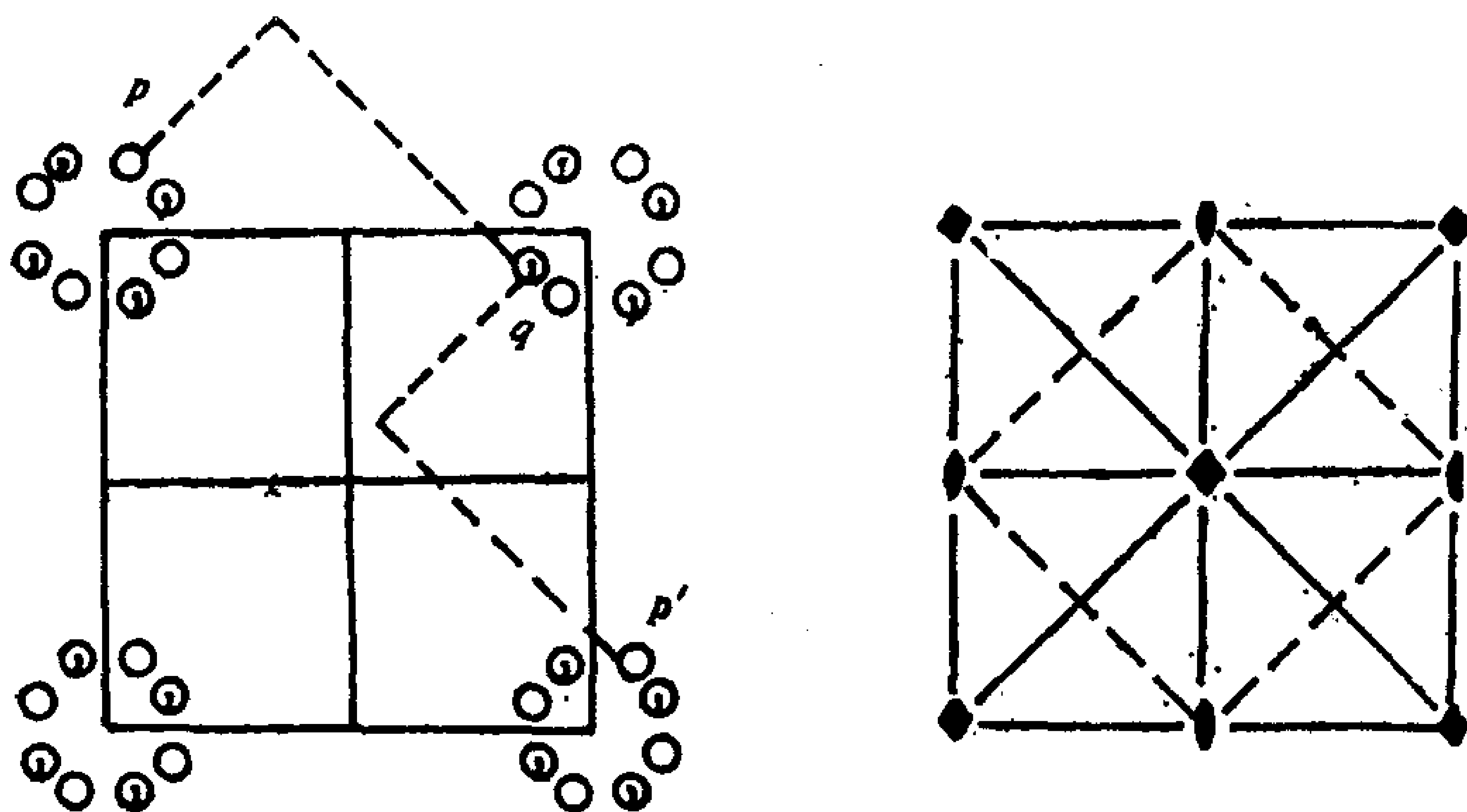


图 5.3 平面群 p4mm 图示

通过以上两例，不难了解点式平面群推导的一般过程，其它点式平面群均可仿此导出。附录 F 给出 17 种平面群的资料，其中包括13种点式平面群。编号为 14 和 15 的两个平面群都是由点群 $3m$ 加入六方 p 点阵而来，但由于 $3m$ 的取向不同，导出两种平面群。

关于平面群的国际符号是这样规定的：第一个字母代表布喇

表 5.3 平面群 $p4mm$ 各种位置的乌科夫符号

乌科夫符号	位置对称性	等效位置数	等效位置坐标
g	$1(E)$	8	xy, $\bar{x}\bar{y}$, $\bar{y}x$, $y\bar{x}$, $\bar{x}y$, $x\bar{y}$, $\bar{y}\bar{x}$, yx
f	$m(\sigma)$	4	xx, $\bar{x}\bar{x}$, $\bar{x}x$, $x\bar{x}$
e	$m(\sigma)$	4	$x\frac{1}{2}$, $\bar{x}\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}x$, $\frac{1}{2}\bar{x}$
d	$m(\sigma)$	4	$x0$, $\bar{x}0$, $0x$, $0\bar{x}$
c	$2mm(C_{2v})$	2	$\frac{1}{2}0$, $0\frac{1}{2}$
b	$4mm(C_{4v})$	1	$\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}$
a	$4mm(C_{4v})$	1	$0\ \ 0$

菲点阵类型，后面是基本对称要素符号。在基本对称要素符号中，第一个是主轴，第二个是垂直于 $\boldsymbol{a}$ 的对称线或滑移线以及与此对称相关的线，第三个是另外一组对称相关的线。如果某个方向上没有垂直的对称线或滑移线，则用 1 占据这个位置。

5.4 非点式平面群

在讨论非点式平面群之前，需要先介绍一种非点式对称操作，这就是滑移线，用符号 g 表示。滑移线是二维晶体中特有的非点式对称操作，它是反映和平移的连续操作，但单一的反映或单一的平移都不是对称操作。例如，图 5.4 所示是垂直于 $\boldsymbol{a}$ 的沿 $\boldsymbol{b}$ 方向的滑移，虚线为滑移线。在左上角取一个一般点 p，先平行于滑移线平移，接着对滑移线反映到 q，这就是 p 经过滑移操作的结果。与此同时，原先在 q 位置的点经过滑移操作到 p'，因为 $\boldsymbol{pp'}$ 平行于滑移线，是这个方向上的格矢 $\boldsymbol{b}$，所以每次滑移操作，其中包含的平移分量是 $\boldsymbol{b}/2$。这里说的滑移操作是先平移

后反映，其实谁先谁后都可以，先反映后平移也可得到同样的结果。

滑移线也可能沿其它方向。如果滑移线垂直于 $\boldsymbol{b}$，那么滑移方向就平行于 $\boldsymbol{a}$，其中平移部分的平移分量为 $\boldsymbol{a}/2$。如果滑移线垂直于正方晶胞的对角线方向，比如垂直于 $\boldsymbol{a}+\boldsymbol{b}$，那么滑移方向就平行于 $\boldsymbol{a}-\boldsymbol{b}$，其中平移部分的平移分量为 $(\boldsymbol{a}-\boldsymbol{b})/2$。这 3 种滑移线都用符号 g 表示，前两种是沿晶轴矢量方向滑移，称为轴滑移，后一种沿晶胞的对角线滑移，称为对角线滑移。总之，滑移操作是对滑移线的反映和沿滑移线的平移的连续操作，操作前后有手性变化，但单一的反映或单一的平移却不是对称操作。

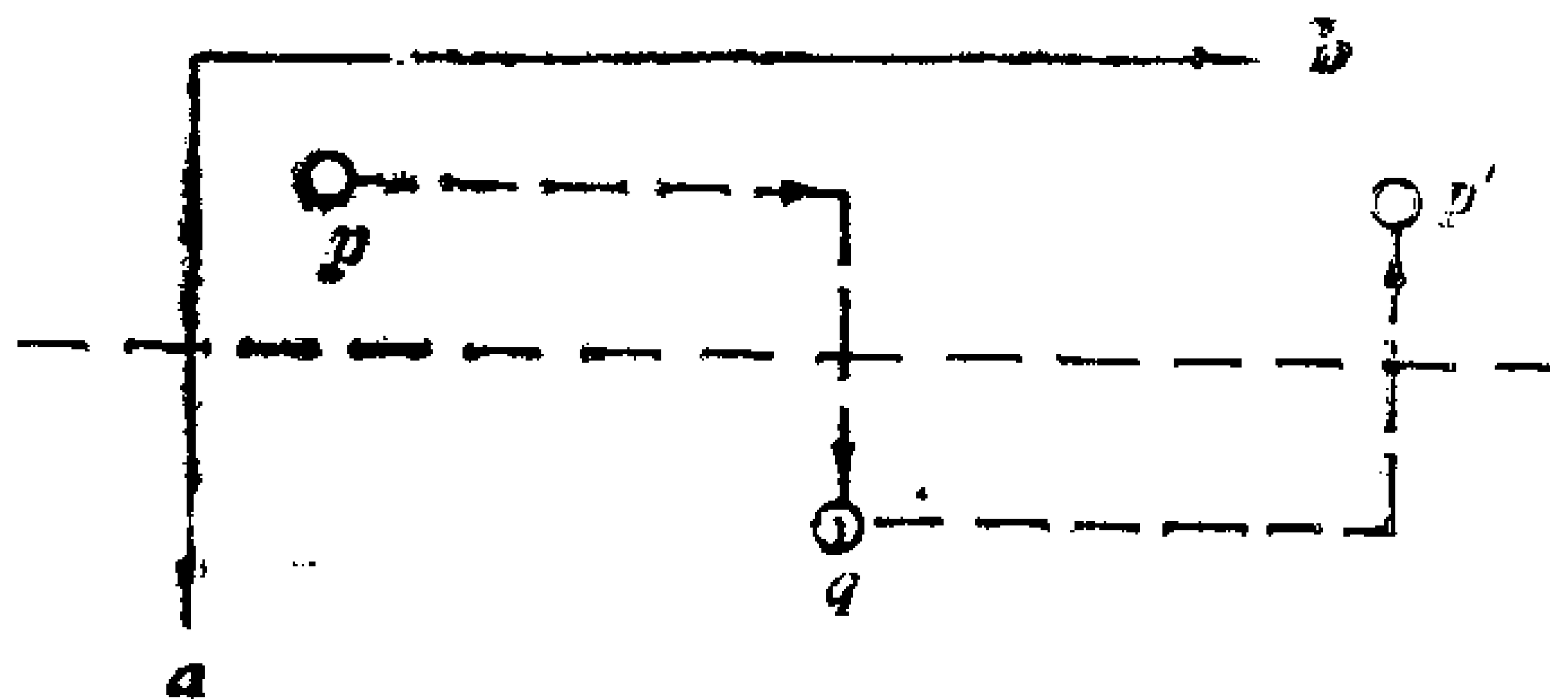


图 5.4 滑线移

现在，我们仍以正方 p 晶胞为例，考虑它们中的非点式平面群。前面看到，正方晶系的两种点群与 p 晶胞结合以后导出两种点式平面群，即 $p4$ 和 $p4mm$。前一种平面群中加入滑移线 g 和后一种平面群中将一组 m 换为 g，结果是一样的，产生非点式平面群 $p4gm$。一个直观的方法是将 g 放在垂直于 $\boldsymbol{a}$ 并通过 4 次轴的位置，如图 5.5 所示。这将导出一个一般等效点数为 16 的大晶胞。仔细观察一下，我们就能看到，从中可以重新选取一个面积减为 1/2 的晶胞，并且它才是真正的正方 p 晶胞，只是方向比那个大晶胞转了 45° 角，如图中虚线所示。于是，我们将这个正确的晶胞重新画出，如图 5.6 所示。这时，仍然有 g 垂直于 $\boldsymbol{a}$，但不通过 4 次轴，另一组 m 垂直于 $\boldsymbol{a}+\boldsymbol{b}$，也不通过 4 次轴。对这个正确的晶胞重新取基本对称要素，仍可取为 $4gm$，所以，平面群符

号仍然是 $p4gm$。从图中可以看到，一开始放进晶胞的那条滑移线现在变到对角线方向，变成非基本对称要素。在这个例子中，由于基本对称要素并不都是点对称操作，所以这是非点式平面群。

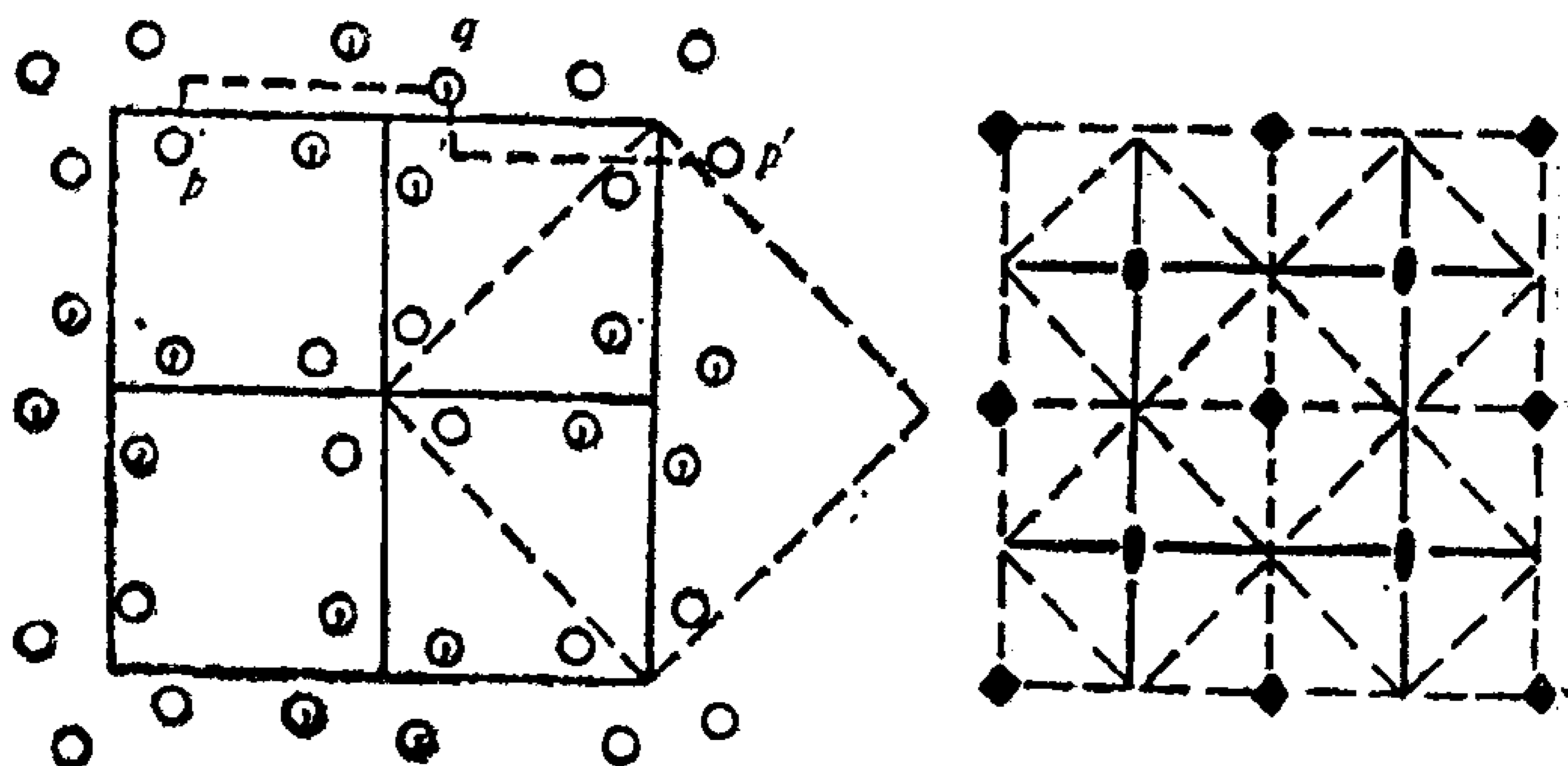


图 5.5 平面群 p4gm 的大晶胞

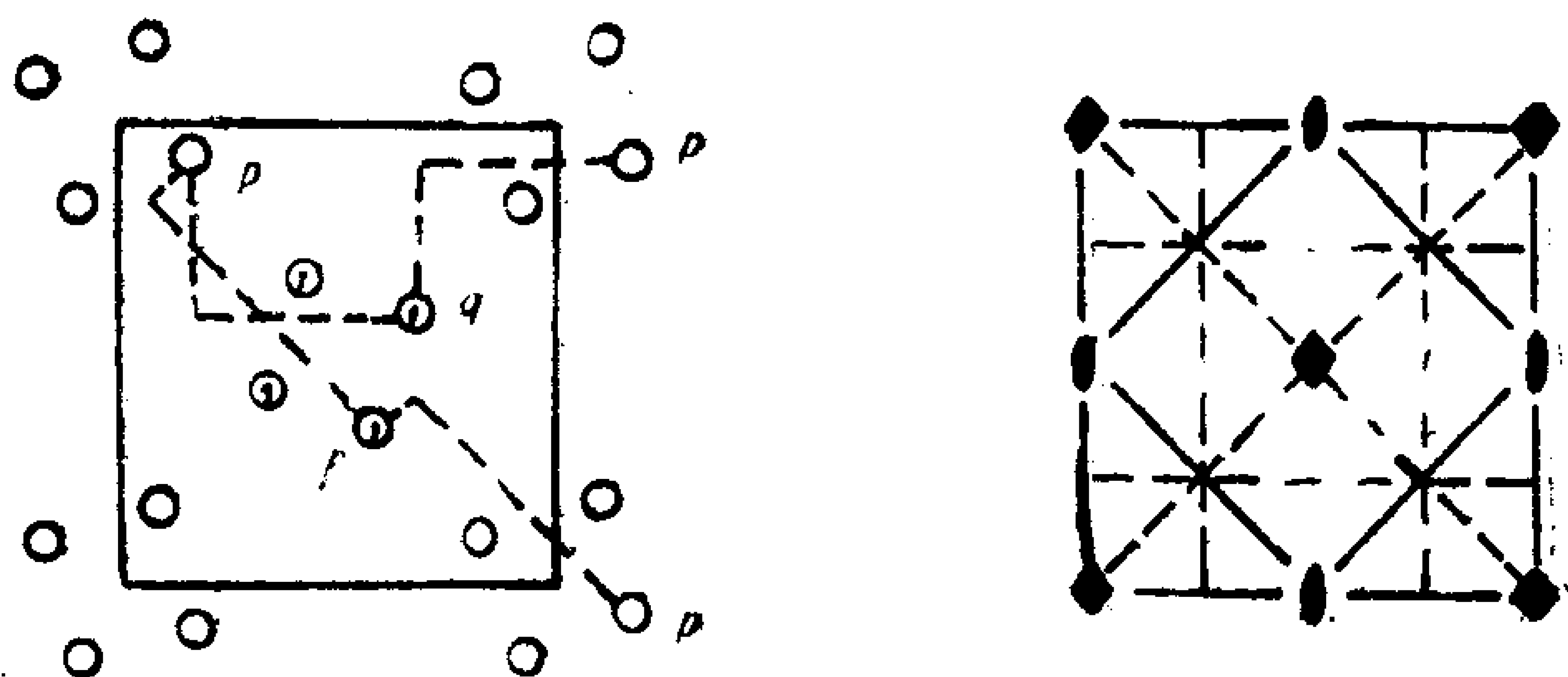


图 5.6 平面群 p4gm 图示

为了将问题说得更清楚些，现在我们从这个正确的晶胞（图5.6）重新作一次阐述。

（1）我们在晶胞的原点处放一个 4 次轴，在垂直于 $\boldsymbol{a}$ 的方向放一个通过 $\frac{1}{4}$ 0 点的滑移线，在垂直于对角线方向放一个通过 $\frac{1}{4}$ $\frac{1}{4}$ 点的反映线。这些，是从国际符号 $p4gm$ 得知的基本对称要素。

（2）在原点附近取一个一般点 xy，如图中的 p 点，于是在 4 次轴作用下，可以得到围绕原点的 4 个点。

（3）根据平移对称性，每一个顶角处格点的周围都应有 4 个与原点周围同样排布的点。

（4）在滑移线的作用下，我们又得到处于晶胞中心区域的 4 个对形点。比如，p 点经滑移操作到 q 点。至此，我们已经导出属于这个晶胞的 8 个一般等效点。

（5）根据一般等效点的分布，可以找出各种非基本对称要素。例如，由晶胞中心区域的 4 个点，可以找到位于 $\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}$ 的 4 次轴。然后，在这个中心位置 4 次轴作用下，可以导出其它 4 次轴和另外几条垂直于 $\boldsymbol{a}$ 和垂直于 $\boldsymbol{b}$ 的滑移线。由原点处 4 个点和中心区域 4 个点的关系，可以导出对角线方向的滑移线（$p \to f \to p''$）以及垂直于对角线方向的对称线。经中心点 4 次轴的作用，再导出 1 条对角线滑移线和 3 条对称线。最后，从各顶角周围的点的关系，导出位于晶胞边心的 4 个 2 次轴。

这里我们看到，起决定作用的基本对称要素实际上是 4 和 g，而 m 可以导出来。不过，在国际符号中，为了表示出特征方向的对称性，m 还是作为基本对称要素列在国际符号中。这种起决定作用的、由此可以导出全部对称操作的少数几个操作，称为母操作。母操作一定是基本对称操作，但基本对称操作不一定是母操作，在前面讨论的点群中，以及后面要讨论的空间群中，都有这种情况。

这里有一个问题，取 4 和 m 作为母操作也可以导出全部结果，那么，为什么不把此种平面群表为 $p41m$ 呢？我们看到，对称要素 4 和 m 虽然都是点式对称要素，但不交于一点，这是非点式平面群的性质的表现。如果把平面群符号表为 $p41m$，那就容易误认为它是点式平面群。

表 5.4 列出了非点式平面群 $p4gm$ 各个位置的乌科夫符号及

其有关资料。这里我们看到，位置对称性最高的位置，其等效位置数不等于1。这是非点式平面群和点式平面群的一个重要区别。

表 5.4　平面群 $p4gm$ 各位置的乌科夫符号

乌科夫符号	位置对称性	等效位置数	等　效　位　置　坐　标
d	1	8	$x,y;y,\bar{x};\frac{1}{2}-x,\frac{1}{2}+y;\frac{1}{2}-y,\frac{1}{2}-x$
			$\bar{x},\bar{y};\bar{y},x;\frac{1}{2}+x,\frac{1}{2}-y;\frac{1}{2}+y,\frac{1}{2}+x$
c	m	4	$x,\frac{1}{2}+x;\bar{x},\frac{1}{2}-x;\frac{1}{2}+x,\bar{x};\frac{1}{2}-x,x$
b	mm	2	$\frac{1}{2},0;0,\frac{1}{2}$
a	4	2	$0,0;\frac{1}{2},\frac{1}{2}$

5.5　对称操作的运算

空间群的对称操作可以用赛兹算符$\{R|\boldsymbol{\tau}\}$表示，其中$\boldsymbol{\tau}$是平移矢量，R是点操作。对于一个具体的对称操作，赛兹算符中的R可以用矩阵形式表示。二维情况也是如此。例如，在平面群$p4gm$中，位于原点的4次轴对一般点p（参看图5.6）的作用可表为

$$\{4|\mathbf{0}\}\boldsymbol{r}=\begin{bmatrix}0&-1\\1&0\end{bmatrix}\begin{bmatrix}x\\y\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}-y\\x\end{bmatrix},\tag{5.7}$$

$$\{4^2|\mathbf{0}\}\boldsymbol{r}=\begin{bmatrix}-1&0\\0&-1\end{bmatrix}\begin{bmatrix}x\\y\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}-x\\-y\end{bmatrix},\tag{5.8}$$

$$\{4^3|\mathbf{0}\}\boldsymbol{r}=\begin{bmatrix}0&1\\-1&0\end{bmatrix}\begin{bmatrix}x\\y\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}y\\-x\end{bmatrix},\tag{5.9}$$

$$\{4^4|\mathbf{0}\}\boldsymbol{r}=\{1|\mathbf{0}\}\boldsymbol{r}=\begin{bmatrix}1 & 0\\ 0 & 1\end{bmatrix}\begin{bmatrix}x\\ y\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}x\\ y\end{bmatrix}. \tag{5.10}$$

这就是原点周围 4 个点的坐标，这个运算过程没有什么特别之处。

现在看轨迹为$\left(\frac{1}{4},\ y\right)$的滑移线 g 对 $\boldsymbol{r}$ 的作用. 在 $g\left(\frac{1}{4},y\right)$ 中，平移部分的平移分量为 $\boldsymbol{\tau}_0=\boldsymbol{b}/2$，对称线的指数为 (10)，原点到对称线的矢距为 $\boldsymbol{a}/4$。由于对称线不通过原点，反映操作将产生一个垂直于对称线的附加位移 $\boldsymbol{\tau}'$。如图 5.7 所示，设原点到对称线的矢距为 $\boldsymbol{s}$，对称线对空间一点 $\boldsymbol{r}$ 作用应得到 $\boldsymbol{r}$ 点。但反映操作矩阵是按通过原点的对称线给出的，它对 $\boldsymbol{r}$ 的操作只能得到 $\boldsymbol{r}_1$ 点，于是，为了求得 $\boldsymbol{r}'$ 点，需要附加位移 $\boldsymbol{\tau}'$。由图不难看出

$$\boldsymbol{\tau}'=\boldsymbol{r}'-\boldsymbol{r}_1=2\boldsymbol{s}, \tag{5.11}$$

于是，滑移线 $g\left(\frac{1}{4},\ y\right)$对 $\boldsymbol{r}$ 点的作用可表为

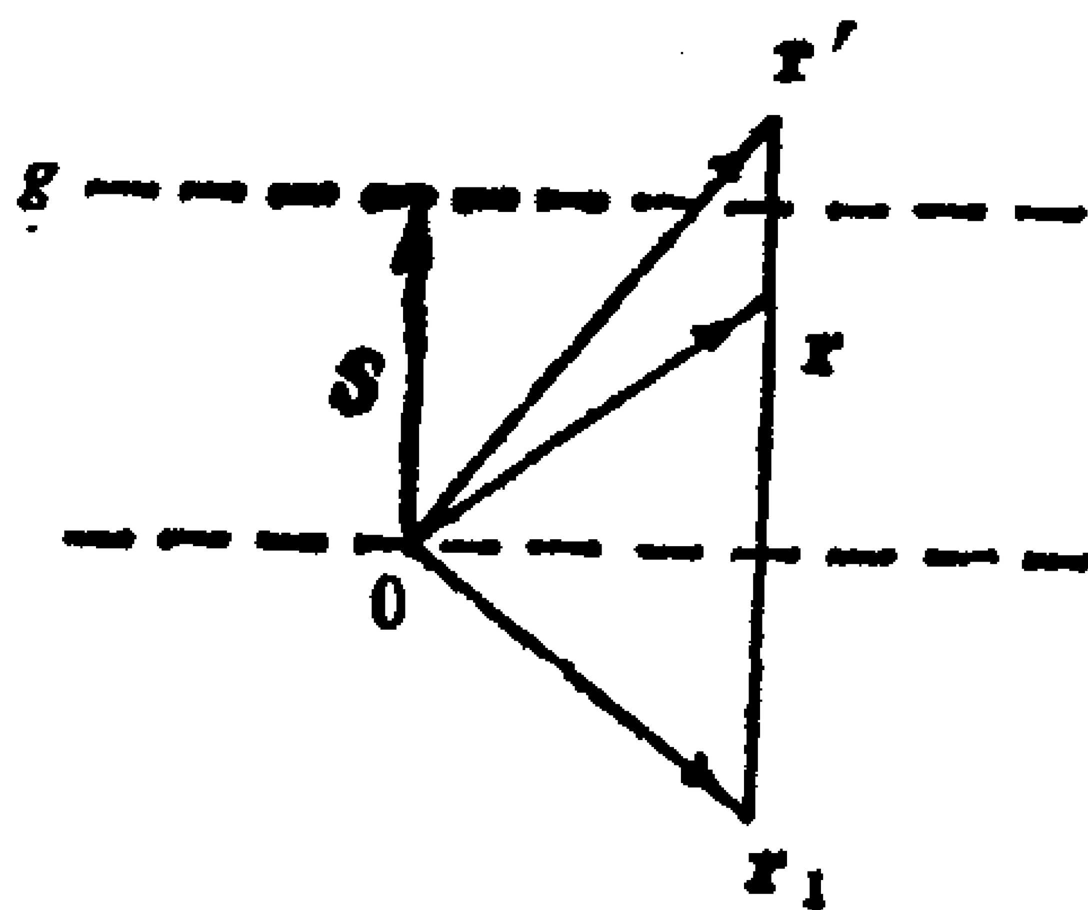


图 5.7 附加位移的产生

$$\left\{g\left(\frac{1}{4},\ y\right)\right\}\boldsymbol{r}$$

$$=\left\{m(1\ 0)\ \middle|\ \frac{\boldsymbol{b}}{2}+\frac{\boldsymbol{a}}{2}\right\}\boldsymbol{r}$$

$$=\begin{bmatrix}-1 & 0\\ 0 & 1\end{bmatrix}\begin{bmatrix}x\\ y\end{bmatrix}+\begin{bmatrix}\frac{1}{2}\\ \frac{1}{2}\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}\frac{1}{2}-x\\ \frac{1}{2}+y\end{bmatrix}, \tag{5.12}$$

由此得到图 5.6 中的 q 点。

请读者特别注意这种附加位移，它在所有未通过原点的对称要素的操作过程中都出现。对于反演中心，反映面和 2 次轴，附

加位移 $\boldsymbol{\tau}'=2\boldsymbol{s}$，具有简单形式，但对其它轴次的操作，$\boldsymbol{\tau}'$ 的求法稍为复杂些，我们将在后面介绍。

与式（5.12）相仿，将滑移操作作用于原点周围的其它三个点，立即导出中心部位其它 3 个点的坐标。再按平移对称性，将原点周围 4 个点的坐标加 $\boldsymbol{a}$，加 $\boldsymbol{b}$，或加 $\boldsymbol{a}+\boldsymbol{b}$，即得到其它顶角周围那些点的坐标。8 个一般等效点的坐标已列在表 5.4 中。

赛兹算符的矩阵运算不仅能由对称操作对某个点作用求出新点的坐标，更有意义的是由两个点的坐标关系找出将它们联系起来的对称操作。

例如，我们考虑 (x,y) 和 $(-x,1-y)$ 两个点的关系，假定联系这两个点的对称操作是 $\{R|\boldsymbol{\tau}\}$。作以下算式

$$\{R|\boldsymbol{\tau}\}\boldsymbol{r}=\{R|\boldsymbol{\tau}\}\begin{bmatrix}x\\y\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}-x\\1-y\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}-x\\-y\end{bmatrix}+\begin{bmatrix}0\\1\end{bmatrix}$$

$$=\begin{bmatrix}-1&0\\0&-1\end{bmatrix}\begin{bmatrix}x\\y\end{bmatrix}+\begin{bmatrix}0\\1\end{bmatrix},\qquad(5.13)$$

于是得

$$R=\begin{bmatrix}-1&0\\0&-1\end{bmatrix},\qquad(5.14)$$

$$\boldsymbol{\tau}=\boldsymbol{b}.\qquad(5.15)$$

式（5.14）表明 R 为 2 次旋转操作。式(5.15)给出的 $\boldsymbol{\tau}$ 值垂直于 2 次旋转轴，所以应为附加位移 $\boldsymbol{\tau}'$，这表明原点到这个 2 次轴的矢距 $\boldsymbol{s}=\boldsymbol{b}/2$，即 2 次轴的位置为（0，1/2），这是一个边心上的 2 次轴。

又例如，考虑 (x,y) 和 $\left(\frac{1}{2}+y,\ \frac{1}{2}+x\right)$ 两个点的关系。

设对称操作为 $\{R|\boldsymbol{\tau}\}$，作以下算式

$$\{R|\boldsymbol{\tau}\}\boldsymbol{r}=\{R|\boldsymbol{\tau}\}\begin{bmatrix}x\\y\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}\frac{1}{2}+y\\\frac{1}{2}+x\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}y\\x\end{bmatrix}+\begin{bmatrix}\frac{1}{2}\\\frac{1}{2}\end{bmatrix}$$

$$=\begin{bmatrix}0&1\\1&0\end{bmatrix}\begin{bmatrix}x\\y\end{bmatrix}+\begin{bmatrix}\frac{1}{2}\\\frac{1}{2}\end{bmatrix},\qquad(5.16)$$

于是得

$$R=\begin{bmatrix}0&1\\1&0\end{bmatrix},\qquad(5.17)$$

$$\boldsymbol{\tau}=\frac{1}{2}\boldsymbol{a}+\frac{1}{2}\boldsymbol{b}.\qquad(5.18)$$

式（5.17）是对坐标轴对角线的反映，式（5.18）是沿对角线的平移且平移量为（$\boldsymbol{a}+\boldsymbol{b}$）/2，所以，这是对角线滑移操作，滑移线通过原点。

依此类推，任意两个点之间都可以采用此种方法找到将它们联系起来的对称操作。

5.6 习　　题

1）作图推导平面群 $p2mm$ 的对称要素和一般等效点系，列表给出晶胞中一般位置和特殊位置的位置对称性，乌科夫符号，等效位置数和等效位置坐标。

2）作图推导平面群 $p2mg$ 的对称要素和一般等效点系，列表给出晶胞中一般位置和特殊位置的位置对称性，乌科夫符号，等效位置数和等效位置坐标。

3）在 $p4gm$ 推导中取位于原点的 4 和通过原点的 g 也能导出全部结果，这两种对称要素交于一点，为什么它不是点式平

面群。

4）用矩阵运算方法，找出图5.6中初始点（x, y）和晶胞中心部位除 q，f 以外另两个点$\left(\frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}-y\right)$，$\left(\frac{1}{2}-y, \frac{1}{2}-x\right)$之间的对称操作。

5）用矩阵运算方法，找出图5.6中$\left(\frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}+y\right)$和（$y$, $1-x$）两点之间的对称操作。

6 空 间 群

6.1 滑 移 操 作

上一章我们比较详细地讨论了平面群．有了上一章的基础，进一步讨论空间群在原则上将不会有太多困难．但是，空间群毕竟比平面群复杂得多，所以在具体内容上不得不多费笔墨．

前已指出，对称操作有点式对称操作和非点式对称操作两种．我们已经介绍了平面群中的非点式对称操作，即滑移，与其相关的对称要素是滑移线．在三维情况下，滑移线将变为滑移面．此外，三维情况下还有一种新的非点式对称操作，称为螺旋操作，与此相关的对称要素称为螺旋对称轴，简称螺旋轴．

将滑移线推广为滑移面比较简单，只要将前面讨论的滑移线变为垂直于纸面的滑移面即可，这时，滑移操作是平行于这个面的平移和对这个面的反映的连续操作，平移和反映这两个操作次序的先后不影响结果．我们可以按滑移操作中平移部分的方向和平移量大小(或称为滑移方向和滑移量)将滑移分为轴滑移、对角线滑移和金刚石滑移 3 类．轴滑移有 a 滑移、b 滑移、c 滑移 3 种，它们的滑移方向依次平行于 $\boldsymbol{a}$，$\boldsymbol{b}$，$\boldsymbol{c}$ 轴，滑移量依次为 $\boldsymbol{a}/2$，$\boldsymbol{b}/2$，$\boldsymbol{c}/2$．对角线滑移的滑移方向是 $\boldsymbol{a}\pm\boldsymbol{b}$，$\boldsymbol{b}\pm\boldsymbol{c}$，$\boldsymbol{c}\pm\boldsymbol{a}$ 或 $\boldsymbol{a}\pm\boldsymbol{b}\pm\boldsymbol{c}$，滑移量是对角线长度的二分之一，即 $(\boldsymbol{a}\pm\boldsymbol{b})/2$，$(\boldsymbol{b}\pm\boldsymbol{c})/2$，$(\boldsymbol{c}\pm\boldsymbol{a})/2$ 或 $(\boldsymbol{a}\pm\boldsymbol{b}\pm\boldsymbol{c})/2$．对角线滑移常用符号“$n$”表示，称为 n 滑移．金刚石滑移的滑移方向与对角线滑移相同，但滑移量为对角线长度的四分之一，即 $(\boldsymbol{a}\pm\boldsymbol{b})/4$，$(\boldsymbol{b}\pm\boldsymbol{c})/4$，$(\boldsymbol{c}\pm\boldsymbol{a})/4$ 或 $(\boldsymbol{a}\pm\boldsymbol{b}\pm\boldsymbol{c})/4$．金刚石滑移常用符号“$d$”表示，称为 d 滑移．

滑移面中的反映面总是平行于滑移方向的，但是，平行于滑移方向的面仍然有多种可能。具体情况下，这个反映面如何取向，可由它的符号在空间群国际符号中的位置推定。第4章中我们曾经介绍过点群国际符号的含意，这也适用于空间群的国际符号。在空间群国际符号中，第一个字母代表布喇菲点阵类型，其后是代表基本对称要素。这些基本对称要素的符号，按特征方向排列次序，与点群符号的排法相同。

滑移操作的运算采用矩阵方法很方便。这时，赛兹算符 $\{R|\boldsymbol{\tau}'\}$ 中的 R 是反映操作矩阵，$\boldsymbol{\tau}$ 是平移矢量，不过要注意，这里可能有一个由于对称要素不通过原点而引入的附加平移 $\boldsymbol{\tau}'$，即 $\boldsymbol{\tau}=\boldsymbol{\tau}_0+\boldsymbol{\tau}'$，此处 $\boldsymbol{\tau}_0$ 是滑移操作本身的滑移量，也称分数平移。二者的区别在于：$\boldsymbol{\tau}_0$ 平行于对称要素，而 $\boldsymbol{\tau}'$ 垂直于对称要素。例如，某滑移面垂直于 $\boldsymbol{a}$，分数平移为 $\boldsymbol{b}/2$，滑移面轨迹为 (p,y,z)，则其对一般点 $\boldsymbol{r}=(x,y,z)$ 的操作可表为

$$
\begin{aligned}
\{R|\boldsymbol{\tau}\}\boldsymbol{r} &= \{b(p,y,z)\}\boldsymbol{r} \\
&= \left\{m[100]|\boldsymbol{\tau}_0\left(0,\frac{1}{2},0\right)+\boldsymbol{\tau}'(2p,0,0)\right\}\boldsymbol{r} \\
&= \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}\begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix}+\begin{bmatrix} 0 \\ \frac{1}{2} \\ 0 \end{bmatrix}+\begin{bmatrix} 2p \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix}=\begin{bmatrix} 2p-x \\ \frac{1}{2}+y \\ Z \end{bmatrix}.
\end{aligned}
\tag{6.1}
$$

此处 $b(p,y,z)$ 代表轨迹为 (p,y,z) 的滑移面，$m[100]$ 代表垂直于 $[100]$ 方向的反映面。所以，(x,y,z) 点被操作到 $\left(2p-x,\frac{1}{2}+y,z\right)$ 点。这是一个 b 滑移的例子（参阅图 5.4）。

我们再看一个 n 滑移的例子。如图 6.1 所示，滑移面垂直于 $\boldsymbol{c}$ 方向，轨迹为 (x,y,s)，滑移量为 $(\boldsymbol{a}+\boldsymbol{b})/2$，则其对 (x,y,z) 点的操作为

$$[R|\boldsymbol{\tau}]\boldsymbol{r}=\{n(x,y,s)\}\boldsymbol{r}$$

$$=\left\{m[001]|\boldsymbol{\tau}_0\left(\frac{1}{2},\ \frac{1}{2},0\right)+\boldsymbol{\tau}'(0,0,2s)\right\}\boldsymbol{r}$$

$$=\begin{pmatrix}1&0&0\\0&1&0\\0&0&-1\end{pmatrix}\begin{pmatrix}x\\y\\z\end{pmatrix}+\begin{pmatrix}\frac{1}{2}\\\frac{1}{2}\\0\end{pmatrix}+\begin{pmatrix}0\\0\\2s\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}\frac{1}{2}+x\\\frac{1}{2}+y\\2s-z\end{pmatrix}. \quad (6.2)$$

所以，(x,y,z) 点被操作到 $(1/2+x,1/2+y,2s-z)$ 点。

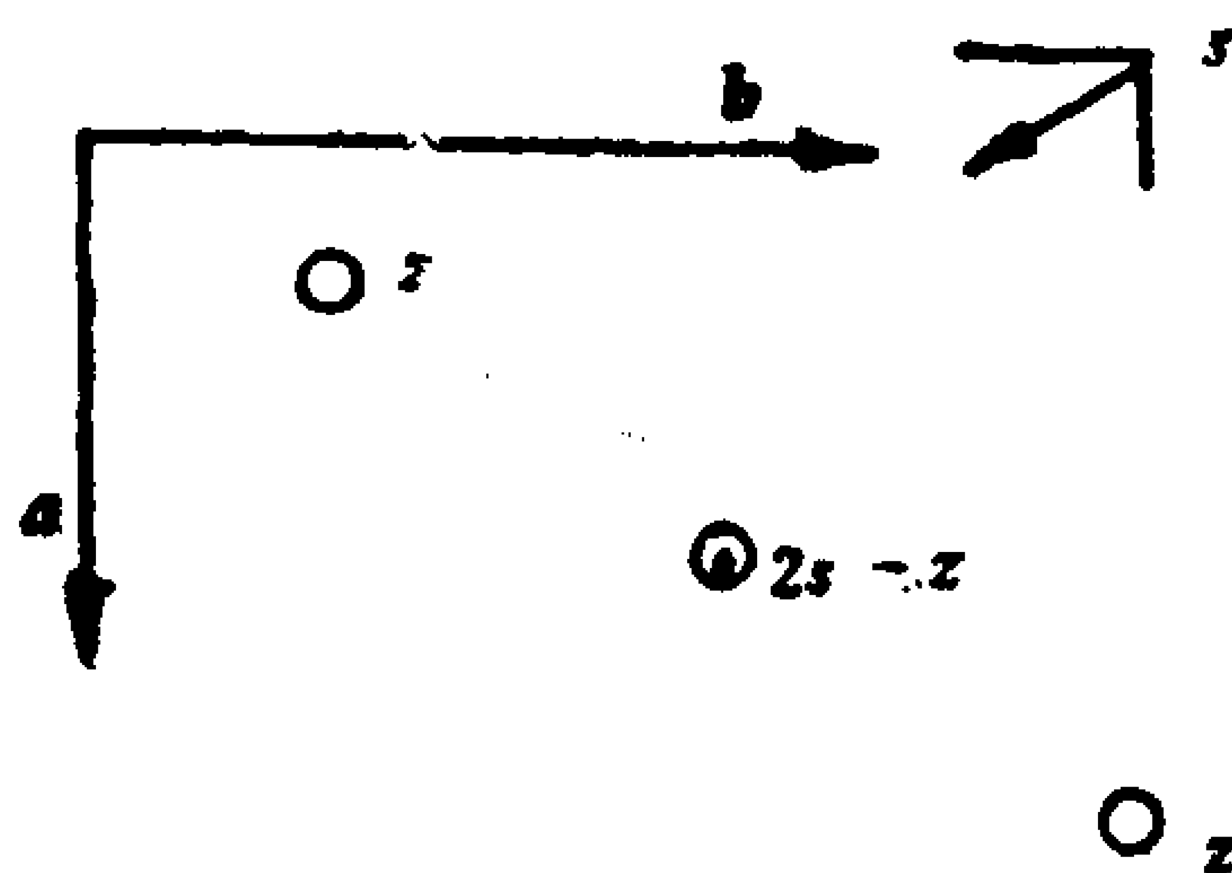


图 6.1 n 滑移操作

在表 3.2 中我们已经列出了各种滑移面的图示符号。

6.2 螺 旋 操 作

螺旋操作由旋转和平行于旋转轴的分数平移结合而成，相关的对称要素称为螺旋轴。我们记得，晶体中的旋转轴只有 1，2，3，4，6，共 5 种，对于螺旋轴，同样也只有 1， 2， 3， 4，6，也是 5 种。现证明如下。

如图 6.2 所示，设 A 为垂直于纸面的螺旋轴 $\{n|\boldsymbol{\tau}\}$，此处 n 为轴次，$\boldsymbol{\tau}$ 为平行于转轴的分数平移。在 A 周围的基元原子分布为 …，τ_-，τ_0，τ_+，…，此处下标符号表示原子相对于纸面的位置，“－”号表示在纸面下，“＋”号表示在纸面上，“0”号表示正好在纸面。这些原子是螺旋轴的相关对称原子，即 τ_- 处

原子绕轴旋转 $\theta=360°/n$ 角后再沿轴方向上升τ到达 τ_0 位置，同样，τ_0 处原子到达 τ_1 位置，等等。因此，它们在纸面上的投影在同一个圆弧上。

根据晶体结构的平移对称性，在其附近B点找到另一个与A点完全相同的螺旋轴$\{n|\boldsymbol{\tau}\}$，则其周围应该有与A点相同的原子分布。

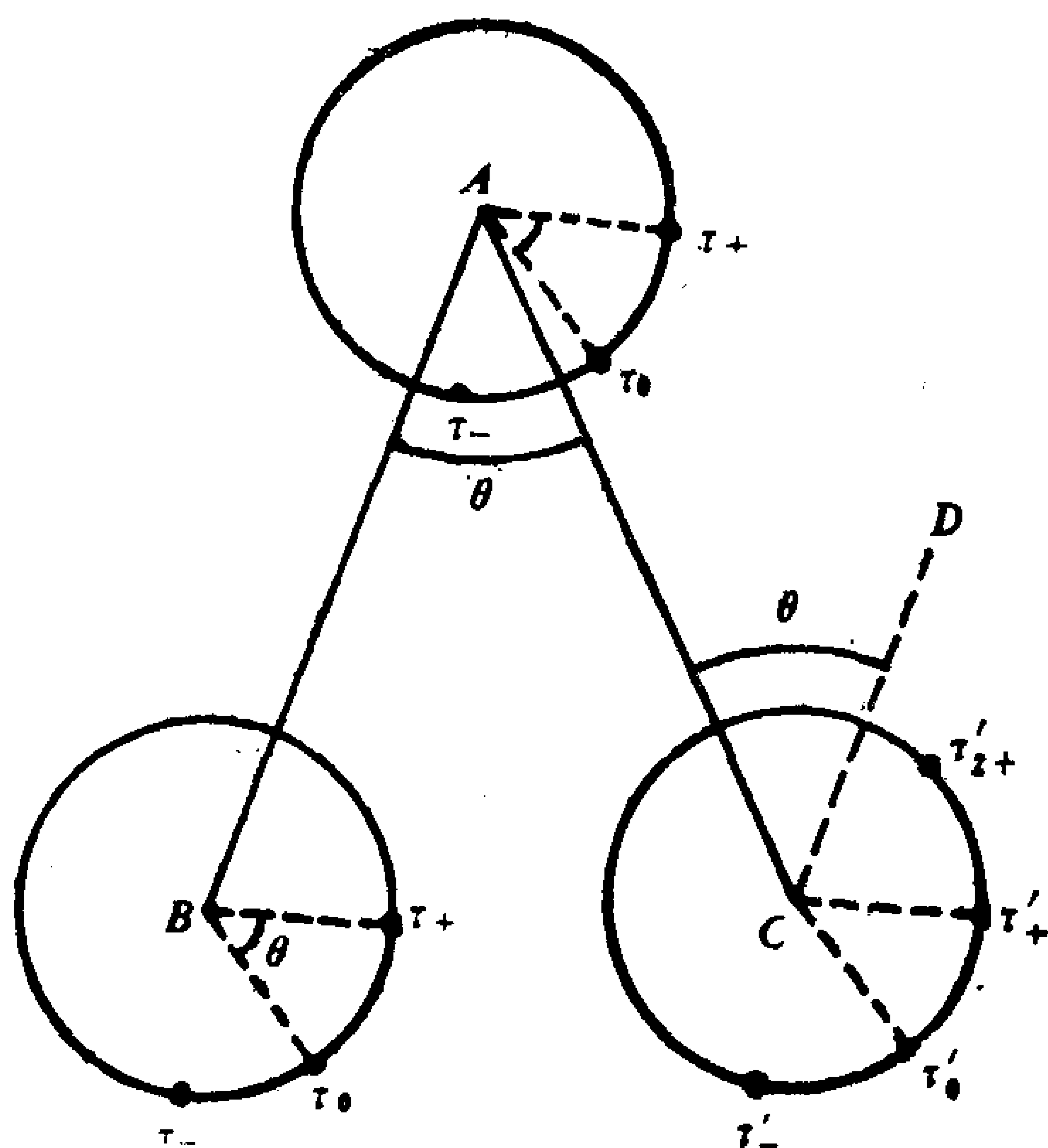


图 6.2 螺旋轴轴次的证明

现在，以A为轴，对B及其周围的原子作$\{n|\boldsymbol{\tau}\}$操作，于是$B\to C,\tau_-\to\tau'_0,\tau_0\to\tau'_+,\tau_+\to\tau'_{2+}$，等等。显然，$\angle AB\tau_0=\angle AC\tau'_+$。

过C点作$\overline{BA}$的平行线$\overline{CD}$，则$\angle ACD=\angle BAC=\theta$，于是$\angle AB\tau_+=\angle AB\tau_0-\theta=\angle AC\tau'_+-\angle ACD=\angle DC\tau'_+$。而$\overline{CD}\,||\,\overline{BA}$，所以必有$\overline{C\tau'_+}\,||\,\overline{B\tau_+}$。可见，$C$周围的原子分布与$B$周围的原子分布具有平移对称性。

因此，A，B，C是同一个平面上的 3 个平移等同点，若取

为空间点阵的阵点，则这3点同时为阵点。于是，根据旋转轴定理，决定A点旋转轴次的基转角θ只能取60°，90°，120°，180°和360°，即n只能取6，4，3，2，1。至此，我们证明了螺旋轴的轴次只有1，2，3，4，6。

现在，我们来讨论螺旋轴的轴次n对其分数平移$\boldsymbol{\tau}_0$的影响。考虑一个n次螺旋操作$\{R|\boldsymbol{\tau}_0\}$，用它对位矢$\boldsymbol{r}$进行$n$次操作。此时，被作用物体将转过整整一周360°，并沿轴向平移$n\boldsymbol{\tau}_0$。最后的结果和物体单纯的平移$n\boldsymbol{\tau}_0$相同，因此，$n\boldsymbol{\tau}_0$必等于转轴方向上最短周期的整数倍，即$n\boldsymbol{\tau}_0$为转轴方向的格矢。令这一方向的最短周期矢量为$\boldsymbol{t}$，则$n\boldsymbol{\tau}_0=N\boldsymbol{t}$，此处$N$为整数。这一过程可表为

$$\begin{aligned}\{R|\boldsymbol{\tau}_0\}^n\boldsymbol{r}&=\{R|\boldsymbol{\tau}_0\}\{R|\boldsymbol{\tau}_0\}\cdots\{R|\boldsymbol{\tau}_0\}\{R|\boldsymbol{\tau}_0\}\boldsymbol{r}\\&=\{R|\boldsymbol{\tau}_0\}\{R|\boldsymbol{\tau}_0\}\cdots\{R|\boldsymbol{\tau}_0\}\{R\boldsymbol{r}+\boldsymbol{\tau}_0\}\\&=\{R|\boldsymbol{\tau}_0\}\{R|\boldsymbol{\tau}_0\}\cdots\{R^2\boldsymbol{r}+R\boldsymbol{\tau}_0+\boldsymbol{\tau}_0\},\end{aligned}\qquad(6.3)$$

因$\boldsymbol{\tau}_0$平行于轴方向，所以$R\boldsymbol{\tau}_0=\boldsymbol{\tau}_0$，于是

$$\begin{aligned}\{R|\boldsymbol{\tau}_0\}^n\boldsymbol{r}&=\{R|\boldsymbol{\tau}_0\}\{R|\boldsymbol{\tau}_0\}\cdots\{R^2\boldsymbol{r}+2\boldsymbol{\tau}_0\}\\&=R^n\boldsymbol{r}+n\boldsymbol{\tau}_0\\&=\{R^n|n\boldsymbol{\tau}_0\}\boldsymbol{r}=\{1|N\boldsymbol{t}\}\boldsymbol{r}.\end{aligned}\qquad(6.4)$$

所以

$$\boldsymbol{\tau}_0=(N/n)\boldsymbol{t}.\qquad(6.5)$$

由此我们看到，每一次螺旋操作中的分数平移都是轴方向一个或几个周期矢量的n分之一，由于$\boldsymbol{\tau}_0$为分数平移，所以$N<n$。

螺旋轴的国际符号表为n_N，共有以下11种：2_1，3_1，3_2，4_1，4_2，4_3，6_1，6_2，6_3，6_4，6_5。

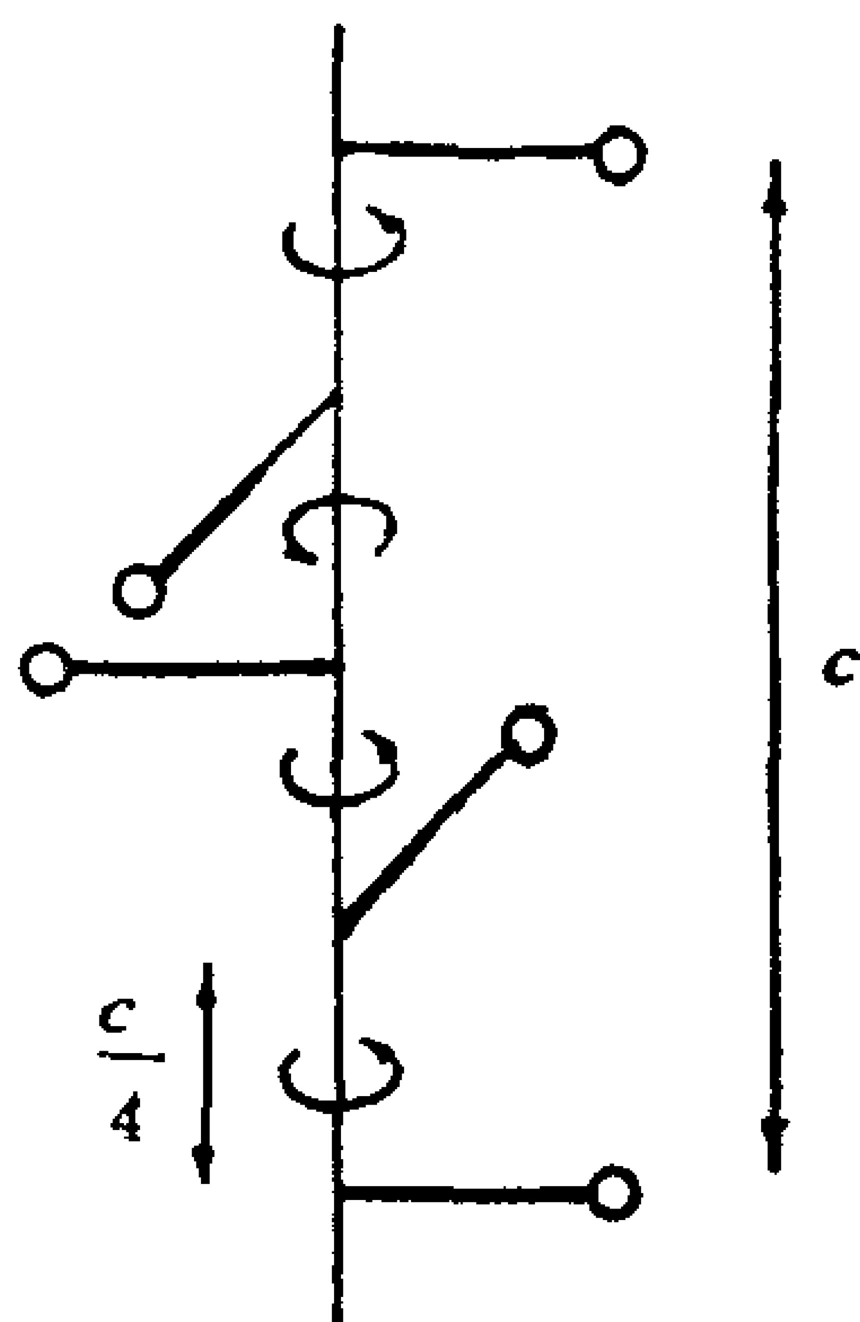


图 6.3　4次螺旋操作

图 6.3 所示是螺旋轴4_1的立体图示。假定4_1轴平行于 $\boldsymbol{c}$ 轴，并通过原点，则 4_1 操作的赛兹算符$\{R|\boldsymbol{\tau}\}$作用于点 $\boldsymbol{r}$，有

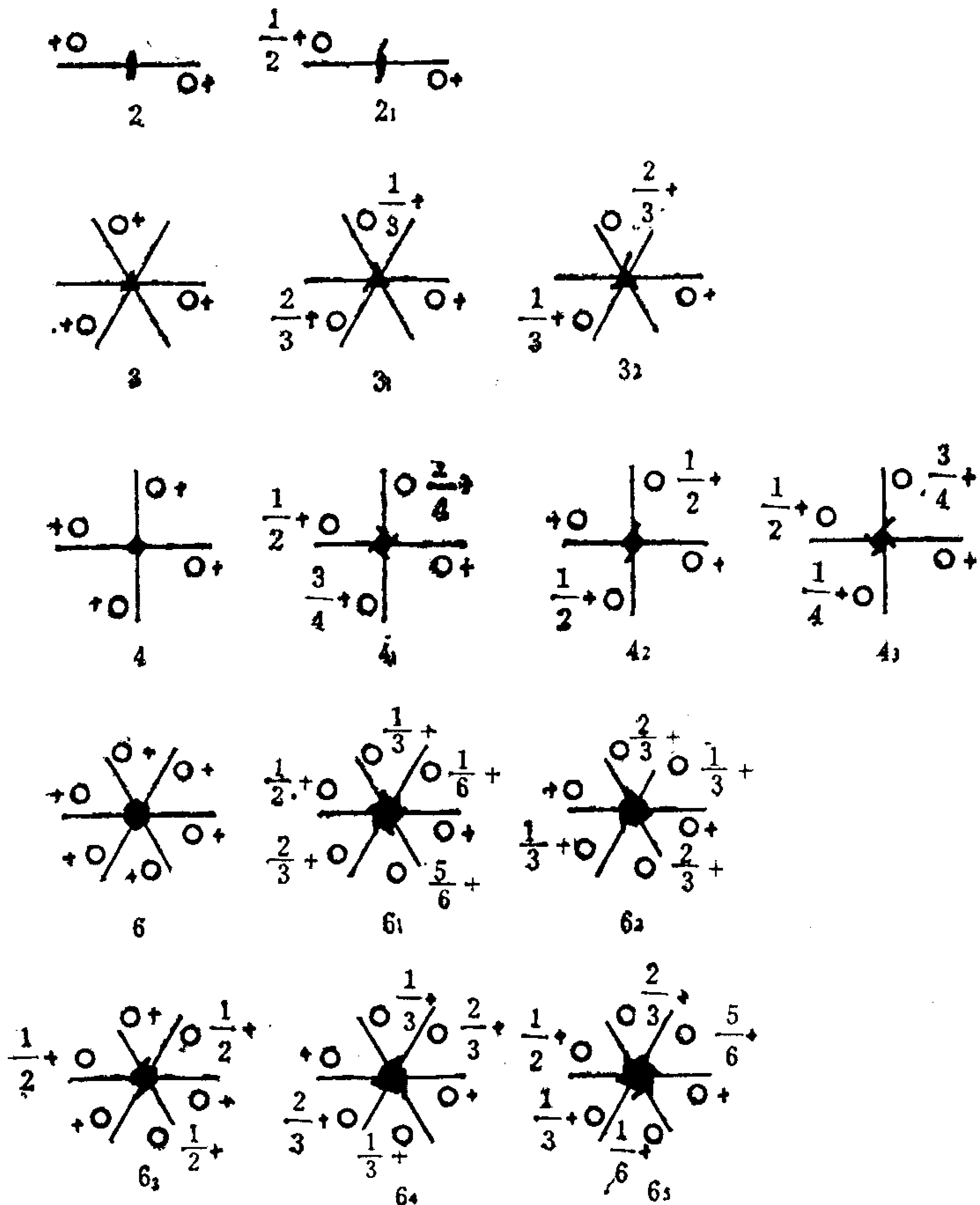


图 6.4 各种对称轴的俯视图

$$\{R|\boldsymbol{\tau}\}\boldsymbol{r}=\{4_1(0,0,z)\}\boldsymbol{r}=\left\{4[001]|\boldsymbol{\tau}_0\left(0,0,\frac{1}{4}\right)\right\}\boldsymbol{r}$$

$$=\begin{bmatrix}0 & -1 & 0\\1 & 0 & 0\\0 & 0 & 1\end{bmatrix}\begin{bmatrix}x\\y\\z\end{bmatrix}+\begin{bmatrix}0\\0\\\frac{1}{4}\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}-y\\x\\\frac{1}{4}+z\end{bmatrix}. \qquad (6.6)$$

即（x，y，z）点变换到（$-y,x,1/4+z$）点。将4_1操作继续下去，则（x,y,z）点经4_1^2操作变换到（$-x$，$-y$，$1/2+z$）点，经4_1^3操作变换到（$y,-x,3/4+z$）点。最后，经4_1^4操作后变换到（$x,y,1+z$）点，完成了沿**c**方向的一个周期矢量的平移。

图6.4所示是各种旋转轴和螺旋轴的俯视图，图中在一些圆点旁边标明的分数表明该点沿轴向的高度。

6.3 空间群的基本对称操作

在着手介绍空间群之前，还需要补充一些关于群论的知识。在前面，我们曾经介绍过关于群的数学定义，群的阶，交换群，循环群，母群与子群，共轭类，等效点系等概念。现在，我们再介绍一下群的同构、同态、正规子群和商群等概念。

同构 若有两个同阶的群G和S，其中元素g_i和S_i一一对应，按各自的乘法$g_ig_j=g_k$也和$S_iS_j=S_k$对应，则称G和S同构。例如，点群$\{4,\ 4^2=2,\ 4^3,\ 4^4=E\}$和乘法群$\{i,\ i^2=-1,\ i^3=-i,\ i^4=1\}$同构。

同态 若有两个群G和S，G的阶大于S的阶，每一个元素$g_i^{(k)}$对应于一个确定的s_i，但反之不成立，与一个s_i对应的有若干个$g_i^{(k)}$，则称G和S同态。

同构与同态概念的实际意义在于可以通过比较容易讨论的群去了解与其同构或同态的群的性质。

不变子群 如果某个子群由一些完全的共轭类组成，则称为不变子群，也称正规子群。例如，点群422(D_2)中有5个子群，

其中只有群 $4(C_4)$ 是不变子群。

陪集 设H是G的不变子群，现由G中取一个不属于H的元素 g_i，用它乘H的所有元素，所得的集合称为 H 的陪集，表为 g_iH。另取一个元素 g_j，它不属于H,也不属于 g_iH，则又可作另一个陪集 g_jH。依此，可将G分为一个不变子群和若干个陪集之和。

商群 设H为G的不变子群，令将G按子群H求得陪集 $f_2=g_2H$，$f_3=g_3H,\cdots$，并令 $f_1=g_1H=H$，此处g_1为单位元素，则集合 $F=\{f_1, f_2, f_3,\cdots\}$构成群，称为群$G$关于子群$H$的商群，表为 $F=G/H$。

空间群 空间群G有无限多个对称操作，是个无限群，其中所有平移对称操作也构成一个无限群，即平移群T。可以证明，平移群T是空间群G的不变子群。空间群G关于平移群T的商群 $L=G/T$不再是无限群，而是一个h阶的有限群，对于晶体结构，h的最大值为48。商群的每一个元素是一个傍集 g_iT，商群的恒等元素是$T=g_1T$。于是，我们看到，重要的是需要知道 g_1，$g_2,\cdots$，g_h 这h个对称操作，由它们可以导出空间群的全部对称操作，所以它们就是空间群的基本对称操作，可表为 $\{R_i|\boldsymbol{\tau}_i\}$，此处 $i=1,2,\cdots,h$。

如果将空间群对称操作中的所有平移部分，包括$\boldsymbol{t}$和$\boldsymbol{\tau}$，都取为零，则不仅将所有平移对称操作排除，而且将上述基本对称操作$\{R_i|\boldsymbol{\tau}_i\}$都变成点对称操作$\{R_i|\mathbf{0}\}$。这$h$个$\{R_i|\mathbf{0}\}$组成一个点群。是32种点群之一，表为$G_p$，称为空间群的点群。这里要注意，在一般情况下，$G_p$中的某些操作不一定是空间群$G$的对称操作。例如，假定 4_1，即$\{4|\boldsymbol{\tau}(0,0,1/4)\}$，是空间群的一个对称操作，由它找到的属于$G_p$的操作是点操作$\{4|\mathbf{0}\}$，而$\{4|\mathbf{0}\}$不再是空间群的对称操作。

空间群的点群这一概念十分重要，它的实际意义在于将h个基本对称操作$\{R_i|\boldsymbol{\tau}_i\}$和一个$h$阶的点群联系起来。于是，我们

弄清楚空间群的点群之后，也就知道了 R_i 是什么，剩下来还需要弄清楚的问题就只是那些与此相对应的分数平移 $\boldsymbol{\tau}_i$ 了。后面，我们将通过一些具体的例子来进一步理解这个问题。需要指出，空间群的 h 个基本对称操作$\{R_i|\boldsymbol{\tau}_i\}$本身不一定构成群，但它们都是空间群的对称操作，而 h 个$\{R_i|\mathbf{0}\}$虽然构成一个群，但它们不一定都是空间群的对称操作。

h 个基本对称操作在空间群的图示中，表现为对应于一个格点的一般等效点系。从一个一般点 (x, y, z) 出发，用 h 个基本对称操作$\{R_i|\boldsymbol{\tau}_i\}$作用于它，得到 h 个点，这即是对应于一个格点的一般等效点系。此后，空间群的任何对称操作对这个一般等效点系作用，除了导出与其平移对称相关的点之外，不会再导出任何新的点。因此，一般等效点系具有可以完全描述空间群的特性。这就是对空间群的讨论为什么总要归结到在其图示中给出一般等效点系的原因。

这里，有一点需要指出，上述h个等效点只对应于空间点阵中的一个格点，它实际上对应于一个基元。当然，一个等效点还可以对应于若干个真实的粒子(原子、离子、离子团或分子)，例如 n 个粒子，则一个基元就由 nh 个粒子组成。在《国际表》中，通常用惯用晶胞给出空间群图示，这时，一个晶胞中可能含有几个格点，例如点阵类型为 P，C，I，F 的晶胞，其中一般等效点数依次为 h，$2h$，$2h$，$4h$。如果一个基元由 nh 个粒子组成，那么，在 P，C，I，F 晶胞中含有的粒子数就是 nh，$2nh$，$2nh$，$4nh$。

6.4 点式空间群

现在，我们来讨论点式空间群。在讨论之前，请读者复习一下上一章中关于点式平面群的讨论是很有帮助的。在那里，我们将点群对称要素放到格点上，讨论了如何从一个一般点导出一般等效点系，又如何从一般等效点之间的关系找出新增加的对称

要素。我们还指出，一个晶胞中的一般等效点数等于点群的阶乘晶胞所含格点数。最后，我们还讨论了晶胞中一些特殊位置的对称性、特殊等效点系以及代表这些特殊位置的乌科夫符号。所有这些讨论问题的程序和原则，都可以引伸用于三维情况下的空间群。

点式空间群也象点式平面群一样，比较简单，只要将32种点群中的每一种点群和它所属晶系中可能有的布喇菲点阵相结合即可导出点式空间群。例如，点群$m3m$，属于立方晶系，而立方晶系可以有P，I，F三种布喇菲点阵，于是二者结合可以导出$Pm3m$，$Im3m$，$Fm3m$三种点式空间群。其它可依此类推。

下面我们来看几个例子。图6.5所示是空间群$Pmm2$的俯视图，左边是一般等效点系图，右边是对称要素配置图。这里，坐标的取法按《国际表》方法，原点取在左上角，$\boldsymbol{a}$指向下，$\boldsymbol{b}$指向右，$\boldsymbol{c}$垂直于纸面向外，三者按右手规则配置。

图6.5可以按以下程序导出：首先，将点群$mm2$的对称要素放在原点位置的格点上，而对称要素的配置方位由其在点群符号中的位置决定。在现在这个正交晶系的例子中，点群的国际符号所代表的特征方向依次为[100]，[010]，[001]。所以，

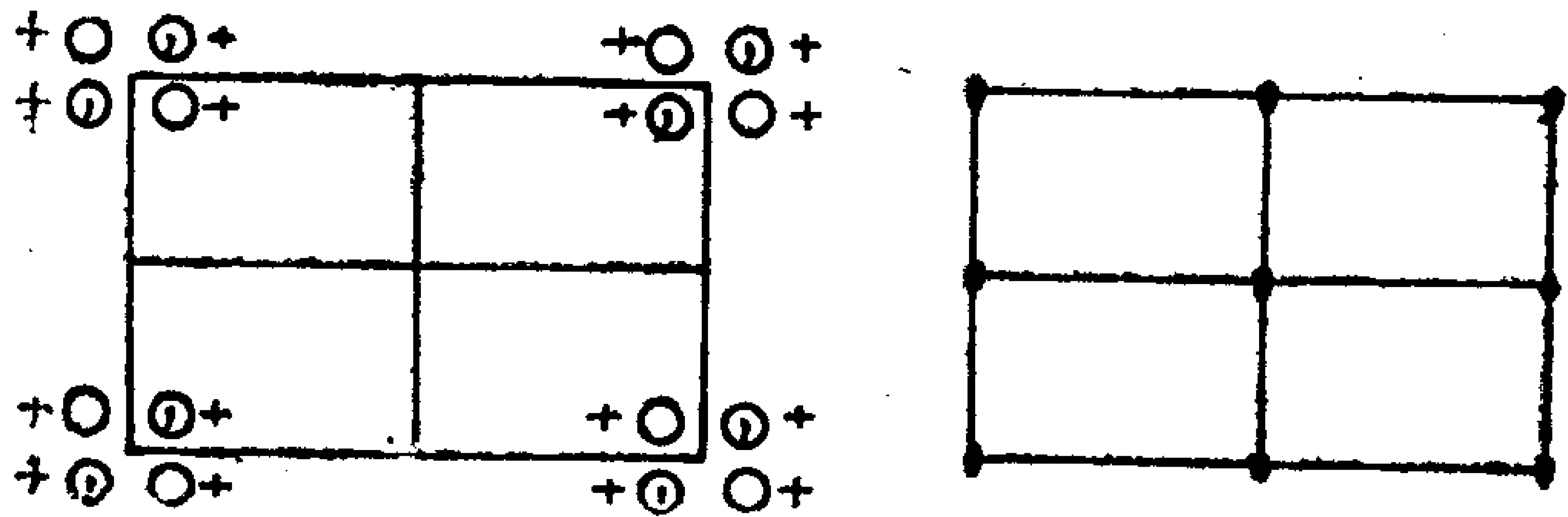


图 6.5　空间群 Pmm2 图示

应将两个对称面分别放在垂直于$\boldsymbol{a}$和垂直于$\boldsymbol{b}$的位置，将2次对称轴放在沿$\boldsymbol{c}$轴方向。然后，在原点附近取一个一般点(x, y, z)，将点群$mm2$的对称操作作用于它，于是在原点周围产生4个一般等效点，这就是点群$mm2$的一般等效点系，等效点数等于点

群的阶。再后，引入平移对称操作，对原点周围的这种图形，包括对称要素的配置和一般等效点的分布，进行平移对称操作，于是其它格点处都应有完全相同的这种图形。这时，我们看到，晶胞的每个格点周围都有4个等效点，似乎等效点系的点数增加了很多。不过，这些等效点有些在晶胞之外，不属于这个晶胞，而在晶胞之内的等效点是4个，这才是空间群$Pmm2$的一般等效点系的点数。这里也有这样的关系：空间群的一般等效点数等于点群的阶乘以晶胞中格点数。

在图6.5中右边的图上，我们发现除了格点位置的对称要素之外，还多出了一些对称要素，这些对称要素的产生可以从一般等效点之间的关系来考查。

在以上讨论中，我们具体地看到了国际符号的优点，它非常清楚地告诉我们此种空间群属于什么晶系，具有什么样的布喇菲点阵，有哪些对称操作是基本对称操作。从这些知识出发，进而了解空间群各方面的性质就不会有原则性的困难了。而空间群的熊夫利符号则没有这样的优点，例如$Pmm2$的熊夫利符号是C_{2v}^{1}，它只能告诉我们这个空间群的点群是C_{2v}，此外再没有告诉我们别的东西，它的上标仅只是一个编号而已。

按照同样方法，还可以将点群$mm2$与点阵C结合，或是与I或F结合，于是共计导出4种点式空间群。正交晶系中还有另外两种点群：222和mmm。因此，将3种点群和4种布喇菲点阵结合，就导出$3\times4=12$种点式空间群。依此类推，三斜晶系有$1\times2=2$种，单斜晶系有$3\times2=6$种，等等，7种晶系共有66种点式空间群。再进一步考虑点群对称要素和点阵之间的取向关系，我们又能得到另外几种点式空间群。例如，在正交晶系中，A心、B心和C心在布喇菲点阵的情况下是等价的，但是，当它和点群$mm2$结合时，对于A心或B心，2次轴平行于有心面，对于C心，2次轴垂直于有心面，所以导出的空间群也不同。于是，这里引出一种新的空间群$Amm2$（$Bmm2$和$Amm2$等价）。

依此类推，7种晶系中共引出7种新的点式空间群。最后，总共导出73种点式空间群。

附录G中列出73种点式空间群的国际符号，其中带星号的是在考虑了点群对称要素和布喇菲点阵不同取向而引入的新的空间群。

6.5 三斜晶系空间群

从这一节开始，我们将依次介绍各种晶系中具有典型意义的空间群的例子，包括点式空间群和非点式空间群。我们的着眼点不是去证明有哪些空间群，而在于从空间群的符号和图示，弄清楚它们所包含的内容。也就是说，帮助读者正确地理解和运用《国际表》所提供的资料，从应用角度看，这当然更为重要。至于空间群全部推导过程的严格数学证明，那是一项非常繁琐的工作，感兴趣的读者可以去查阅有关原始文献，不过，我们将在后面介绍推导空间群的一般原则。

现在，我们首先看三斜晶系。我们知道，三斜晶系有两种点群，即 $1(C_1)$ 和 $\bar{1}(C_i)$，有一种布喇菲点阵，即 P 点阵，所以只可能有两种点式空间群，即 $P1(C_1^1)$ 和 $P\bar{1}(C_i^1)$。又由于三斜晶系空间群的点群中没有对称面及高于1次的对称轴，从而不可能有滑移面和螺旋轴，因此，三斜晶系中没有非点式空间群。

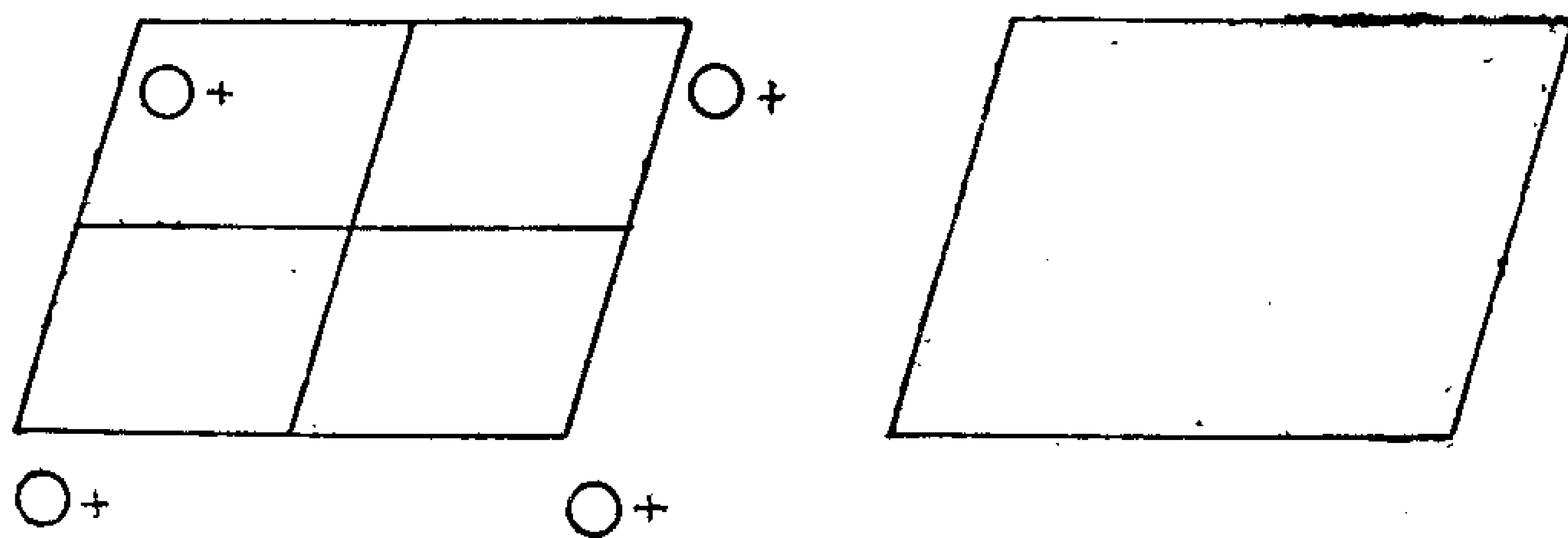


图 6.6 空间群 $P1(C_1^1)$ 俯视图

图6.6所示是《国际表》中第1号空间群 $P1(C_1^1)$ 的俯视

图。左边是一般等效点系图示，右边是对称要素配置图示。这是一个极为简单的例子，晶胞内只有一个等效点，实际上没有对称要素。在这里，为了强调空间群是三斜晶系的，故意将晶胞画成斜的。

图 6.7 所示是《国际表》中第 2 号空间群 $P\bar{1}(C_i^1)$ 俯视图。这种空间群的点群是 $\bar{1}(C_i)$，有两个对称操作，其对称要素是反演中心。将反演中心放在原点上，于是一般点 (x, y, z) 经反演操作得到

$$\{\bar{1}|O\}\boldsymbol{r}=\begin{bmatrix}-1&0&0\\0&-1&0\\0&0&-1\end{bmatrix}\begin{bmatrix}x\\y\\z\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}-x\\-y\\-z\end{bmatrix}, \tag{6.7}$$

形成一个对形点$(-x,-y,-z)$。然后，经过平移对称操作，每个格点附近都有 2 个等效点，而晶胞内也有 2 个等效点，所以它的一般等效点数为 2。从右边的图上，我们看到新产生的一些反演中心，例如位于 $(0,1/2,0)$ 的反演中心可如下导出：考查 $(x,$

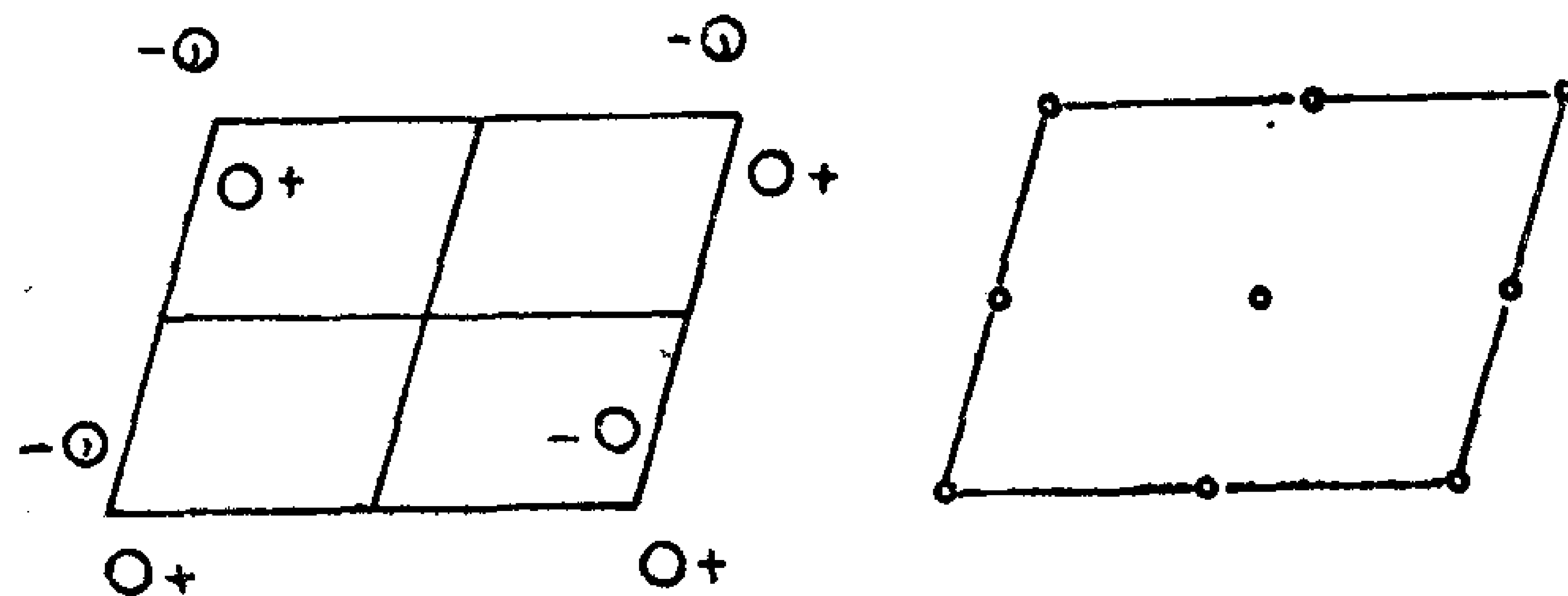


图 6.7 空间群$P\bar{1}(C_i^1)$俯视图

$y,z)$ 与 $(-x,1-y,-z)$ 两点之间关系，设联系这两点的对称操作为$\{R|\boldsymbol{\tau}\}$，则有

$$\{R|\boldsymbol{\tau}\}\begin{bmatrix}x\\y\\z\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}-x\\1-y\\-z\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}-1&0&0\\0&-1&0\\0&0&-1\end{bmatrix}\begin{bmatrix}x\\y\\z\end{bmatrix}+\begin{bmatrix}0\\1\\0\end{bmatrix}, \tag{6.8}$$

于是我们看到，$\{R|\boldsymbol{\tau}\}$是位于 $(0,1/2,0)$ 的反演中心。上式最

后一项为附加平移$\boldsymbol{\tau}'$。

上面只是一个很简单的例子，但在其它情况下，由两个等效点之间关系找出相关的对称操作$\{R|\boldsymbol{\tau}\}$及其对称要素所在位置，可能不象此处这样简单。现在，我们对这个问题稍为仔细地讨论一下，设有对称操作$\{R|\boldsymbol{\tau}\}$，其对称要素不通过原点，而原点到此对称要素的矢距(垂直距离)为$\boldsymbol{d}$，则对称操作$\{R|\boldsymbol{\tau}\}$对一般点$\boldsymbol{r}=(x, y, z)$的作用可分为两步进行：将$\boldsymbol{r}$分解为$\boldsymbol{d}+\boldsymbol{r}_1$，先用$\{R|\boldsymbol{\tau}_0\}$对$\boldsymbol{r}_1$作用，然后再加$\boldsymbol{d}$。这相当于将原点移到对称要素上，经$\{R|\boldsymbol{\tau}_0\}$作用后再将原点移回。于是，操作过程可表为

$$\begin{aligned}\{R|\boldsymbol{\tau}\}\boldsymbol{r}&=\{1|\boldsymbol{d}\}\{R|\boldsymbol{\tau}_0\}\{1|-\boldsymbol{d}\}\boldsymbol{r}\\&=R(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{d})+\boldsymbol{\tau}_0+\boldsymbol{d}\\&=R\boldsymbol{r}+\boldsymbol{\tau}_0+\boldsymbol{d}-R\boldsymbol{d}.\end{aligned}\tag{6.9}$$

上式右边第一项为点操作，第二项为分数平移，后两项是由于对称要素不通过原点而引入的附加平移$\boldsymbol{\tau}'$，即

$$\boldsymbol{\tau}'=\boldsymbol{d}-R\boldsymbol{d},\tag{6.10}$$

$$\{R|\boldsymbol{\tau}\}\boldsymbol{r}=R\boldsymbol{r}+\boldsymbol{\tau}_0+\boldsymbol{\tau}'=\{R|\boldsymbol{\tau}_0+\boldsymbol{\tau}'\}\boldsymbol{r}.\tag{6.11}$$

可见，这时的赛兹算符中$\boldsymbol{\tau}$包括$\boldsymbol{\tau}_0$和$\boldsymbol{\tau}'$两部分，$\boldsymbol{\tau}_0$是分数平移，其方向平行于对称要素，$\boldsymbol{\tau}'$是附加平移垂直于对称要素，并由式(6.10)决定。

由于R是点操作，所以它可能是反演、反映或旋转。下面分别讨论这三种情况下的$\boldsymbol{\tau}_0$和$\boldsymbol{\tau}'$。

当R为反演时，式(6.10)为

$$\boldsymbol{\tau}'=\boldsymbol{d}-R\boldsymbol{d}=\boldsymbol{d}-\{i\}\boldsymbol{d}=\boldsymbol{d}+\boldsymbol{d}=2\boldsymbol{d}.\tag{6.12}$$

附加位移$\boldsymbol{\tau}'$简单地等于原点到反演中心矢距$\boldsymbol{d}$的二倍。如果已知附加位移$\boldsymbol{\tau}'$，则可求得

$$\boldsymbol{d}=\boldsymbol{\tau}'/2.\tag{6.13}$$

当R为反映时，因$\boldsymbol{d}$为原点到反映面的矢距，应垂直于反映面，于是有$-R\boldsymbol{d}=\boldsymbol{d}$，同样得到式(6.12)和(6.13)的结果。

当R为旋转操作时，只有R为2次轴才能引出式(6.12)和

（6.13）的简单结果。当R为其它轴次的旋转操作时，$\boldsymbol{d}$和$\boldsymbol{\tau}'$都垂直于旋转轴，但它们之间的关系式（6.10）不能简化。此时，为了求$\boldsymbol{d}$，可由式（6.10）给出的方程式求解。例如，设已知(x,y,z)和$\left(y,\ \frac{1}{2}-x,z\right)$两点，求联系它们的对称操作。令

$$\{R|\boldsymbol{\tau}\}\boldsymbol{r}=R\begin{bmatrix}x\\y\\z\end{bmatrix}+\boldsymbol{\tau}=\begin{bmatrix}y\\\frac{1}{2}-x\\z\end{bmatrix},\tag{6.14}$$

于是

$$R\begin{bmatrix}x\\y\\z\end{bmatrix}+\boldsymbol{\tau}=\begin{bmatrix}y\\-x\\z\end{bmatrix}+\begin{bmatrix}0\\\frac{1}{2}\\0\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}0&1&0\\-1&0&0\\0&0&1\end{bmatrix}\begin{bmatrix}x\\y\\z\end{bmatrix}+\begin{bmatrix}0\\\frac{1}{2}\\0\end{bmatrix},\tag{6.15}$$

查阅附录C，可知R为$\boldsymbol{c}$方向的4^3操作。这是旋转操作，没有滑移成分，即$\boldsymbol{\tau}_0=0$,所以$\boldsymbol{\tau}=\boldsymbol{\tau}'$。按式（6.10）写出矩阵方程

$$\begin{bmatrix}0\\\frac{1}{2}\\0\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}d_1\\d_2\\d_3\end{bmatrix}-\begin{bmatrix}0&1&0\\-1&0&0\\0&0&1\end{bmatrix}\begin{bmatrix}d_1\\d_2\\d_3\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}d_1-d_2\\d_2+d_1\\0\end{bmatrix},\tag{6.16}$$

得

$$\left.\begin{aligned}d_1-d_2&=0;\\d_2+d_1&=\frac{1}{2}.\end{aligned}\right\}\tag{6.17}$$

所以$d_1=d_2=1/4$，$\boldsymbol{d}=\left(\frac{1}{4},\ \frac{1}{4},\ 0\right)$。最后求得联系这两点的对称操作是4次旋转操作$4^3(C_4^3)$,对称要素的轨迹是$\left(\frac{1}{4},\ \frac{1}{4},z\right)$。

以上的矩阵运算中，我们将点操作R表为3×3矩阵，将平

移$\boldsymbol{\tau}$表为列矩阵。实际上，整个赛兹算符$\{R|\boldsymbol{\tau}\}$可以表为一个4×4矩阵，从而使其运算过程得以简化。为此，定义

$$\{R|\boldsymbol{\tau}\}=\begin{pmatrix} R_{11} & R_{12} & R_{13} & \tau_1 \\ R_{21} & R_{22} & R_{23} & \tau_2 \\ R_{31} & R_{32} & R_{33} & \tau_3 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, \tag{6.18}$$

左上角3×3矩阵为R的矩阵，第四列为τ矢量，但在右下角补一个1，同样，矢量$\boldsymbol{r}$也扩展为1×4的列阵矩，其第4矩阵元为1。按照这样的定义来回顾一下前面曾经出现过的运算式，则式(6.1)变为

$$\{R|\boldsymbol{\tau}\}\boldsymbol{r}=\left\{m[100]|\boldsymbol{\tau}\left(2p,\frac{1}{2},0\right)\right\}\boldsymbol{r}$$

$$=\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 & 2p \\ 0 & 1 & 0 & \frac{1}{2} \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} x \\ y \\ z \\ 1 \end{pmatrix}=\begin{pmatrix} 2p-x \\ \frac{1}{2}+y \\ z \\ 1 \end{pmatrix}, \tag{6.19}$$

所得结果为$(2p-x,\ 1/2+y,\ z)$点，与式(6.1)结果相同。又如式(6.8)，可表为

$$\{R|\boldsymbol{\tau}\}\boldsymbol{r}=\begin{bmatrix} -x \\ 1-y \\ -z \\ 1 \end{bmatrix}=\begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}\begin{bmatrix} x \\ y \\ z \\ 1 \end{bmatrix}, \tag{6.20}$$

于是得$\{R|\boldsymbol{\tau}\}$是位于$(0,1/2,0)$处的反演中心，也与式(6.8)结果相同。其它依此类推，4×4矩阵运算适用于各种赛兹算符的运算。

在以后的讨论中，我们将尽可能地采用这种四阶矩阵的运算方法。

6.6　单斜晶系空间群

单斜晶系有2种布喇菲点阵P和B（第一种定向）或C（第二种定向），有3种点群$2(C_2)$，$m(C_s)$和$2/m(C_{2h})$，于是有$2\times3=6$种点式空间群$P2(C_2^1)$，$B2(C_2^3)$，$Pm(C_s^1)$，$Bm(C_s^3)$，$P2/m(C_{2h}^1)$和$B2/m(C_{2h}^3)$。由于这种晶系的点群中含有2或m，它们可能用2次螺旋轴或滑移面代换，从而产生非点式空间群。在第一种定向中，反映面总是垂直于主轴$\boldsymbol{c}$的，因此，由反映面转换的滑移面恒平行于$\boldsymbol{ab}$面。在这个面中，可以有a滑移、b滑移或n滑移。但a滑移和b滑移是等价的，因为$\boldsymbol{a}$和$\boldsymbol{b}$是任意选定的，如果将$\boldsymbol{a}$和$\boldsymbol{b}$互换，a滑移就变成b滑移。至于n滑移，那也同b滑移等价，这只要重新选取晶轴矢量的取向就行了。因此，单斜晶系中出现的滑移面只有一种，按《国际表》的习惯取法，是取为b滑移。于是，单斜晶系中的非点式空间群有$P2_1$，$B2_1$，Pb，Bb，$P2_1/m$，$B2_1/m$，$P2/b$，$B2/b$，$P2_1/b$，$B2_1/b$。不过，它们之中有些是等价的。

现在，我们举几个具有代表性的例子。

（1）$B2(C_2^3)$　在《国际表》中是第5号空间群。这是一种点式空间群，其点群为$2(C_2)$，有两个对称操作，而B晶胞中有两个格点，所以一般等效点数为$2\times2=4$。图6.8所示是空间群$B2(C_2^3)$的俯视图。将2次轴放在原点位置，于是不难看出，一般点(x,y,z)经2次旋转操作变换到$(-x,-y,z)$位置。再将这两个等效点加上平移矢量$(1/2,\ 0,\ 1/2)$，又导出两个等效点$(1/2+x,y,1/2+z)$和$(1/2-x,-y,1/2+z)$。依此类推，不难导出左边图中所有等效点的坐标。最后从等效点之间关系找出新产生的对称要素。例如，我们来考查$(x,\ y,\ z)$和$(1/2-x,-y,1/2+z)$这两个等效点，设相关的对称操作为$\{R|\boldsymbol{\tau}\}$，则由

$$\{R|\boldsymbol{\tau}\}\boldsymbol{r}=\{R|\boldsymbol{\tau}\}\begin{pmatrix}x\\y\\z\\1\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}\frac{1}{2}-x\\-y\\\frac{1}{2}+z\\1\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}-1&0&0&\frac{1}{2}\\0&-1&0&0\\0&0&1&\frac{1}{2}\\0&0&0&1\end{pmatrix}\begin{pmatrix}x\\y\\z\\1\end{pmatrix},\tag{6.21}$$

可知R是［001］方向的2次旋转操作，而$\boldsymbol{\tau}=(1/2,0,1/2)$，其中与2次轴平行部分为$\boldsymbol{\tau}_0=(0,0,1/2)$，垂直部分为$\boldsymbol{\tau}'=(1/2,0,0)$，于是可确定$\{R|\boldsymbol{\tau}\}$是[001]方向的$2_1$螺旋轴，而原点到此$2_1$轴的矢距为$\boldsymbol{d}=\boldsymbol{\tau}'/2=(1/4,0,0)$。这个$2_1$轴已在图6.8的右图中示出。

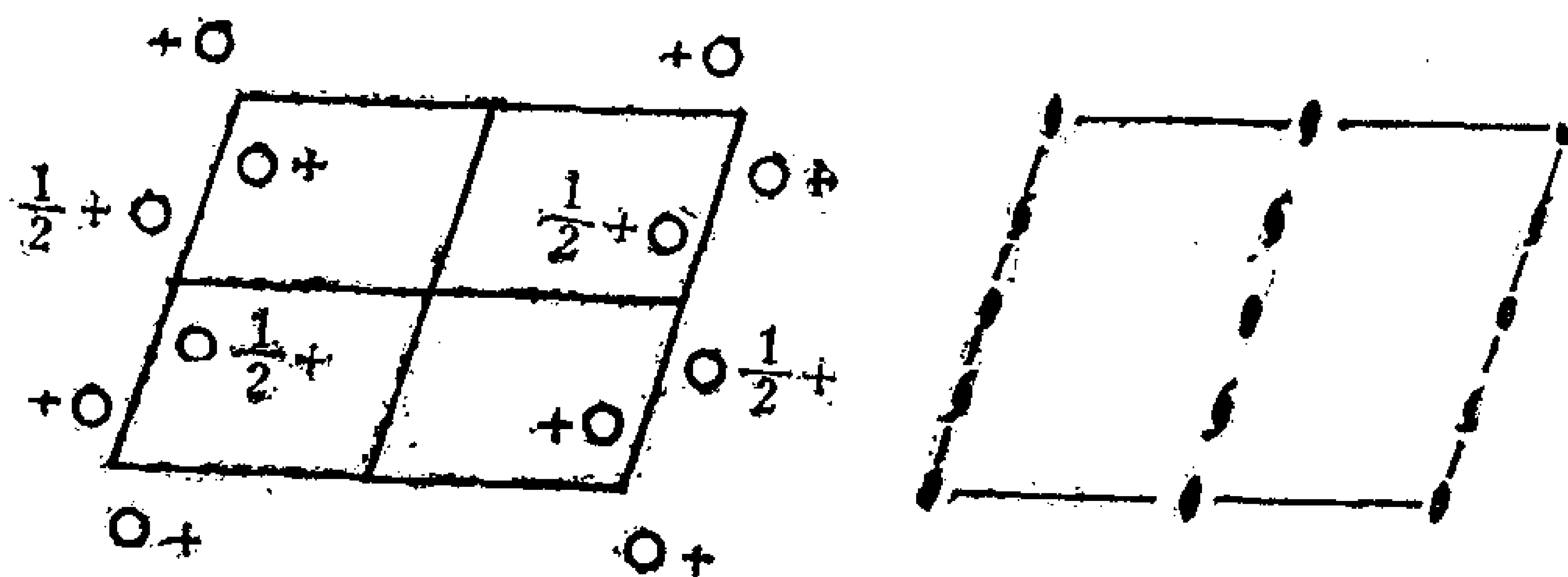


图 6.8 空间群B2(C_2^3) 俯视图

仿此，可以找出其它新产生的对称要素。

（2）$Bb(C_s^4)$ 在《国际表》中是第9号空间群。这是一种非点式空间群，其点群为$m(C_s)$，有两个对称操作，而B晶胞有两个格点，所以此种空间群的一般等效点数为4。图6.9所示是空间群$Bb(C_s^4)$的俯视图，这里取纸面为b滑移面。于是，在b滑移操作下，由一般点（x,y,z）导出（$x,1/2+y,-z$）。再作B心平移，又得（$1/2+x,y,1/2+z$）和（$1/2+x,1/2+y,1/2-z$）。其余等效点的坐标仿此可一一导出。最后，我们的问

题还是要找新产生的对称要素。例如，考查(x, y, z)和$(1/2+x, 1/2+y, 1/2-z)$之间的的关系，令相关的对称操作为$\{R|\boldsymbol{\tau}\}$，则有

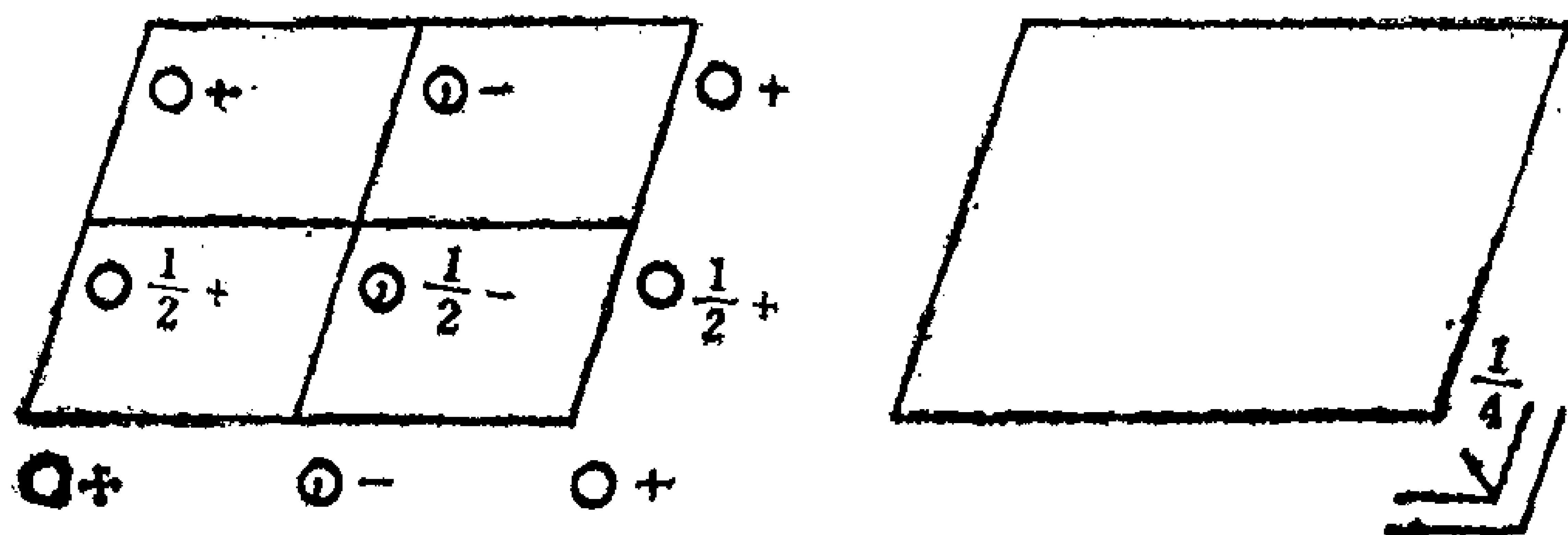


图 6.9 空间群 $Bb(C_s^4)$ 俯视图

$$\{R|\boldsymbol{\tau}\}\begin{pmatrix} x \\ y \\ z \\ 1 \end{pmatrix}=\begin{pmatrix} \frac{1}{2}+x \\ \frac{1}{2}+y \\ \frac{1}{2}-z \\ 1 \end{pmatrix}=\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & \frac{1}{2} \\ 0 & 1 & 0 & \frac{1}{2} \\ 0 & 0 & -1 & \frac{1}{2} \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} x \\ y \\ z \\ 1 \end{pmatrix}. \quad (6.22)$$

可见，点操作R是反映面$m[001]$，而$\boldsymbol{\tau}_0=(1/2, 1/2, 0)$。$\boldsymbol{\tau}'=(0, 0, 1/2)$。所以$\{R|\boldsymbol{\tau}\}$是$n$滑移操作，滑移面的高度为$(1/4)\mathbf{c}$。

（3）$P2_1/b(C_{2h}^5)$　在《国际表》中是第14号空间群。这也是一种非点式空间群，其点群为$2/m(C_{2h})$，空间群的一般等效点数为4。图6.10(a)所示是空间群$P2_1/b(C_{2h}^5)$的俯视图的一种，这里，取2_1轴和b滑移面都通过原点。与前面两例相仿，由(x, y, z)点出发可导出$(-x, -y, 1/2+z)$，$(x, 1/2+y, -z)$，$(-x, 1/2-y, 1/2-z)$一些等效点。在考查(x, y, z)和$(-x, 1/2-y, 1/2-z)$两点之间关系时，我们发现有

$$\{R|\boldsymbol{\tau}\}\begin{pmatrix}x\\y\\z\\1\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}-x\\\frac{1}{2}-y\\\frac{1}{2}-z\\1\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}-1&0&0&0\\0&-1&0&\frac{1}{2}\\0&0&-1&\frac{1}{2}\\0&0&0&1\end{pmatrix}\begin{pmatrix}x\\y\\z\\1\end{pmatrix},\qquad(6.23)$$

可见，在 $\boldsymbol{d}=(0,\ 1/4,\ 1/4)$ 处有反演中心。在《国际表》中，通常是将反演中心所在位置取为晶胞的原点，于是，空间群

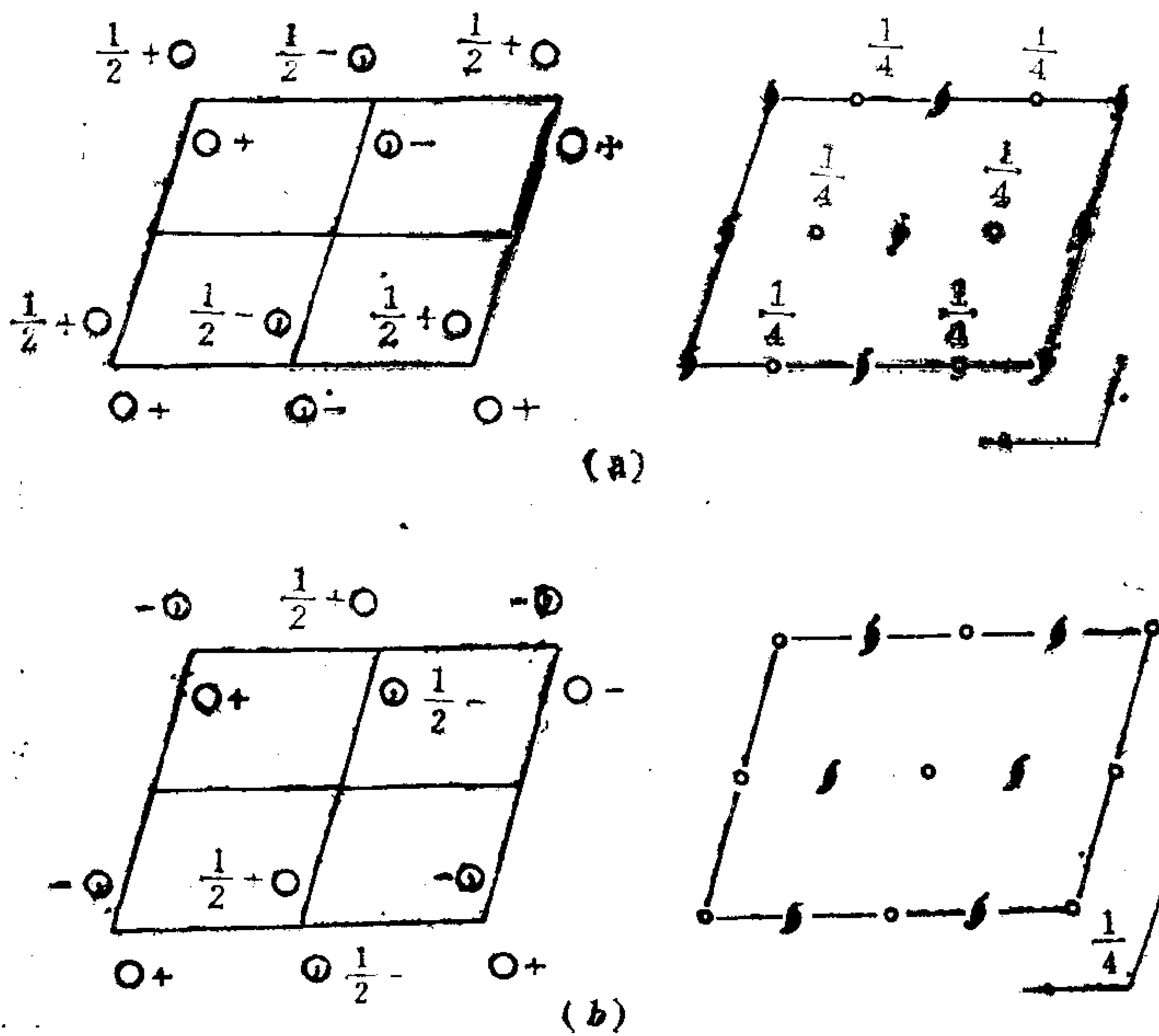


图 6.10 空间群 $P2_1/b(C_{2h}^5)$ 俯视图

$P2_1/b(C_{2h}^5)$的图示变为图 6.10(b)。这是《国际表》的惯用表示法，这时 2_1 轴离开原点沿 $\boldsymbol{b}$ 方向移动了 $(1/4)\boldsymbol{b}$，b 滑移面也离开原点沿 $\boldsymbol{c}$ 方向升高了 $(1/4)\boldsymbol{c}$。

从以上3个例子，我们看到讨论的过程总起来说是两步：先是由空间群的国际符号出发导出一般等效点系，然后由等效点之间关系找出新产生的对称要素。后面我们将讨论的其它晶系的空间群，虽然内容逐渐复杂起来，但讨论的过程仍然是这两步。

附录H给出230种空间群总表，属于单斜晶系的有13种空间群，其中点式空间群6种，非点式空间群7种。

6.7 正交晶系空间群

正交晶系有3种点群222(D_2)，$mm2$(C_{2v})，mmm(D_{2h})和4种布喇菲点阵P,C（或A或B），I，F.在组成空间群时，2可以代换为2_1，m可以代换为a，b，c，n或d滑移。考虑了全部可能的不同组合，一共导出58种空间群。下面，我们举出3个空间群的例子来讨论，每个例子对应于一种点群。

（1）$P2_12_12_1(D_2^4)$ 在《国际表》中是第19号空间群。这是一种非点式空间群，其点群为222(D_2)，空间群的一般等效点数为4，图6.11所示是空间群$P2_12_12_1(D_2^4)$的俯视图。根据它的国际符号，可知晶胞是P，在$\boldsymbol{a}$，$\boldsymbol{b}$，$\boldsymbol{c}$方向上都有2_1轴。值得注意的是，这3个2_1轴互不相交，并且都不通过原点。

现在，我们来考虑各2_1轴作用于一般点(x，y，z)的结果。

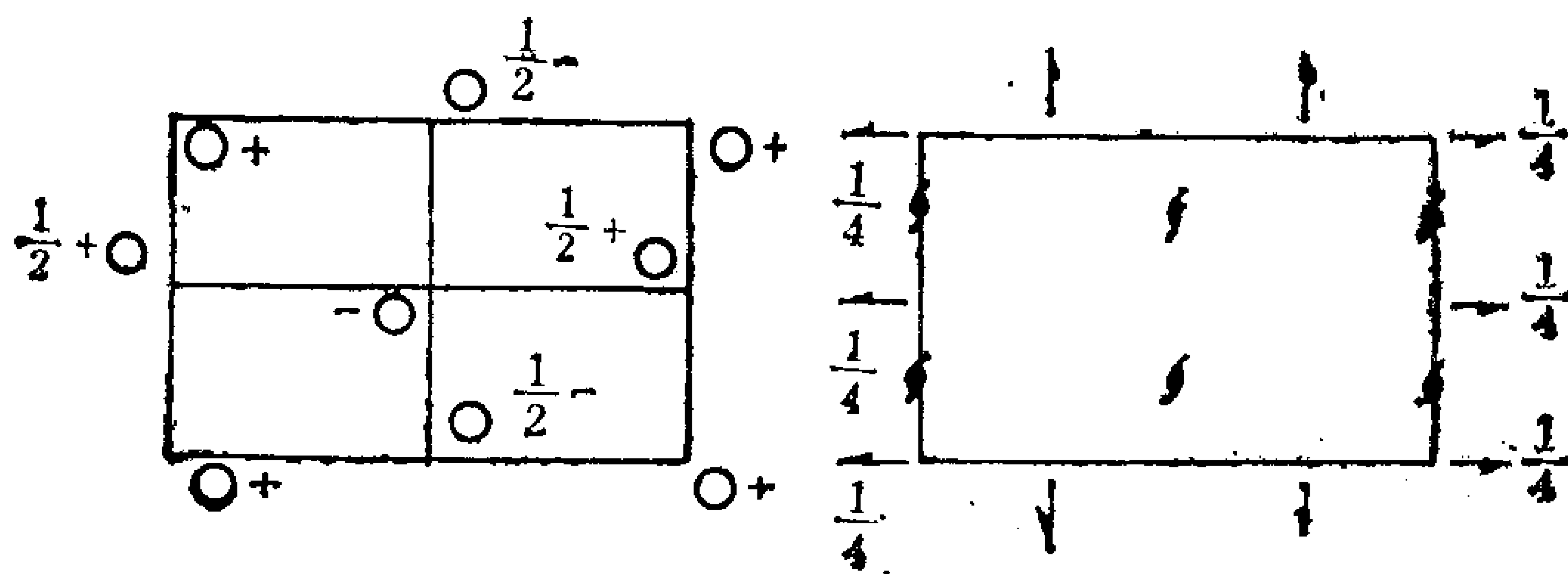


图 6.11 空间群 $P2_12_12_1(D_2^4)$俯视图

根据式（6.11），我们注意到当对称要素不通过原点时，应有一

个附加位移$\tau=2d$。对于此处的3个2_1轴，即$2_1\left(x,\frac{1}{4},0\right)$，$2_1\left(0,y,\frac{1}{4}\right)$，$2_1\left(\frac{1}{4},0,z\right)$它们的$d$值依次为$\left(0,\frac{1}{4},0\right)$，$\left(0,0,\frac{1}{4}\right)$，$\left(\frac{1}{4}0,0,\right)$。于是，我们不难写出以下公式

$$\left\{2_1\left(x,\frac{1}{4},0\right)\right\}r=\left\{2[100]\middle|\tau_0\left(\frac{1}{2},0,0\right)+\tau'\left(0,\frac{1}{2},0\right)\right\}r$$

$$=\begin{pmatrix}1 & 0 & 0 & \frac{1}{2}\\ 0 & -1 & 0 & \frac{1}{2}\\ 0 & 0 & -1 & 0\\ 0 & 0 & 0 & 1\end{pmatrix}\begin{pmatrix}x\\ y\\ z\\ 1\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}\frac{1}{2}+x\\ \frac{1}{2}-y\\ -z\\ 1\end{pmatrix}, \quad (6.24)$$

得到的点是$\left(\frac{1}{2}+x,\frac{1}{2}-y,-z\right)$。仿此，对$2_1\left(0,y,\frac{1}{4}\right)$和$2_1\left(\frac{1}{4},0,z\right)$，我们导出另外两个点为$\left(-x,\frac{1}{2}+y,\frac{1}{2}-z\right)$和$\left(\frac{1}{2}-x,-y,\frac{1}{2}+z\right)$。这是两个位于晶胞之外的点，不过，沿轴方向做平移即可得到位于晶胞之内的点，它们是$\left(1-x,\frac{1}{2}+y,\frac{1}{2}-z\right)$和$\left(\frac{1}{2}-x,1-y,\frac{1}{2}+z\right)$。这样，我们就导出了位于晶胞之内的4个一般等效点。

读者可能会感到奇怪，为什么这3个螺旋轴不相交呢？现在我们来分析一下这个问题。假定有两个相互垂直的2_1轴彼此离开$n/2$坐标距离，例如一个是通过原点的$2_1(x,0,0)$，另一个是$2_1(0,y,n/2)$，则它们之积对一般点(x,y,z)的作用是

$$\{2_1(x,0,0)\}\{2_1(0,y,n/2)\}\boldsymbol{r}$$

$$=\left\{2[100]\middle|\boldsymbol{\tau}_0\left(\frac{1}{2},0,0\right)\right\}\left\{2[010]\middle|\boldsymbol{\tau}_0\left(0,\frac{1}{2},0\right)+\boldsymbol{\tau}'(0,0,n)\right\}\boldsymbol{r}$$

$$=\begin{pmatrix}1 & 0 & 0 & \frac{1}{2}\\ 0 & -1 & 0 & 0\\ 0 & 0 & -1 & 0\\ 0 & 0 & 0 & 1\end{pmatrix}\begin{pmatrix}-1 & 0 & 0 & 0\\ 0 & 1 & 0 & \frac{1}{2}\\ 0 & 0 & -1 & n\\ 0 & 0 & 0 & 1\end{pmatrix}\begin{pmatrix}x\\ y\\ z\\ 1\end{pmatrix}$$

$$=\begin{pmatrix}1 & 0 & 0 & \frac{1}{2}\\ 0 & -1 & 0 & 0\\ 0 & 0 & -1 & 0\\ 0 & 0 & 0 & 1\end{pmatrix}\begin{pmatrix}-x\\ \frac{1}{2}+y\\ n-z\\ 1\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}\frac{1}{2}-x\\ -\frac{1}{2}-y\\ -n+z\\ 1\end{pmatrix}$$

$$=\begin{pmatrix}-1 & 0 & 0 & \frac{1}{2}\\ 0 & -1 & 0 & -\frac{1}{2}\\ 0 & 0 & 1 & -n\\ 0 & 0 & 0 & 1\end{pmatrix}\begin{pmatrix}x\\ y\\ z\\ 1\end{pmatrix}=\{R|\boldsymbol{\tau}\}\boldsymbol{r}. \quad (6.25)$$

上式的赛兹算符$\{R|\boldsymbol{\tau}\}$是否为点式对称操作，这要视n的取值而定。n的取值只有两种可能，或为零，或为1/2，因四阶矩阵的左上角已表明它有[001] 方向的 2 次旋转操作。

若$n=1/2$，则式(6.25)的结果是导出2次螺旋轴$2_1(1/4,-1/4,z)$，这正是$P2_12_12_1(D_2^4)$中第三特征方向的2_1轴。注意，因为我们在这里取的$2_1(x,0,0)$通过原点，相当于将图6.10 中原点沿$\boldsymbol{b}$方向移动了$(1/4)\boldsymbol{b}$，所以现在导出的$2_1(1/4,-1/4,z)$就是图 6.10 中的$2_1(1/4, 0, z)$。

若$n=0$，则式 (6.18) 的结果是导出 2 次旋转轴 2(1/4,

$-1/4$, z)，这是通过$(1/4,-1/4,0)$点的 2 次轴。由此得到的是一个新的空间群 $P2_12_12(D_2^3)$，其中前两个特征方向的 2_1 轴相交于原点，但第三特征方向的 2 次轴与前两个 2_1 轴都不相交。在《国际表》中，通常取 2 次轴通过原点，于是 3 个特征方向的对称要素依次变为 $2_1(x,1/4,0)$，$2_1(1/4,y,0)$ 和 $2(0,0,z)$。图 6.12 所示是《国际表》中空间群 $P2_12_12(D_2^3)$ 的图示。这是《国际表》中第18号空间群。

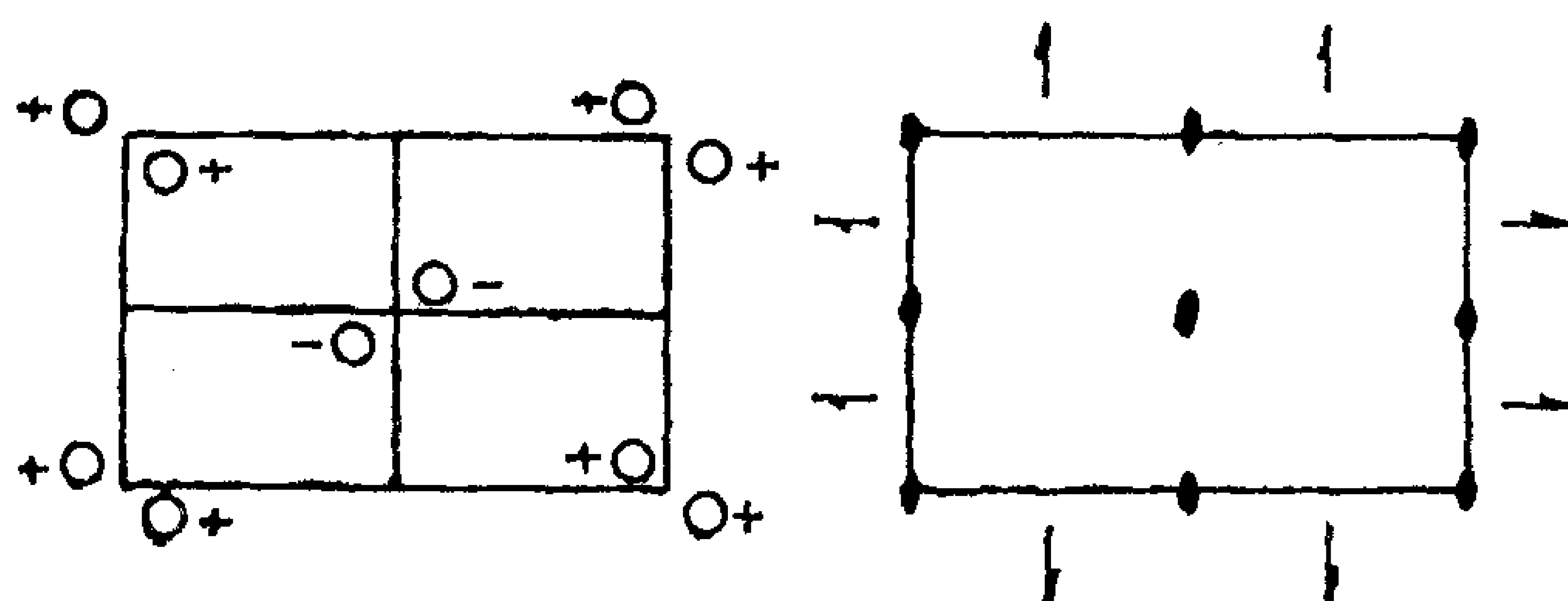


图 6.12 空间群 $P2_12_12(D_2^3)$ 俯视图

同样的分析也适用于把$P2_12_12_1(D_2^4)$和 $P2_12_12(D_2^3)$ 加上体心的情况。对于前者，3 个晶轴矢量方向都出现新增加的 2 次轴，但它们彼此不相交。导出的是第24号空间群 $I2_12_12_1(D_2^9)$，

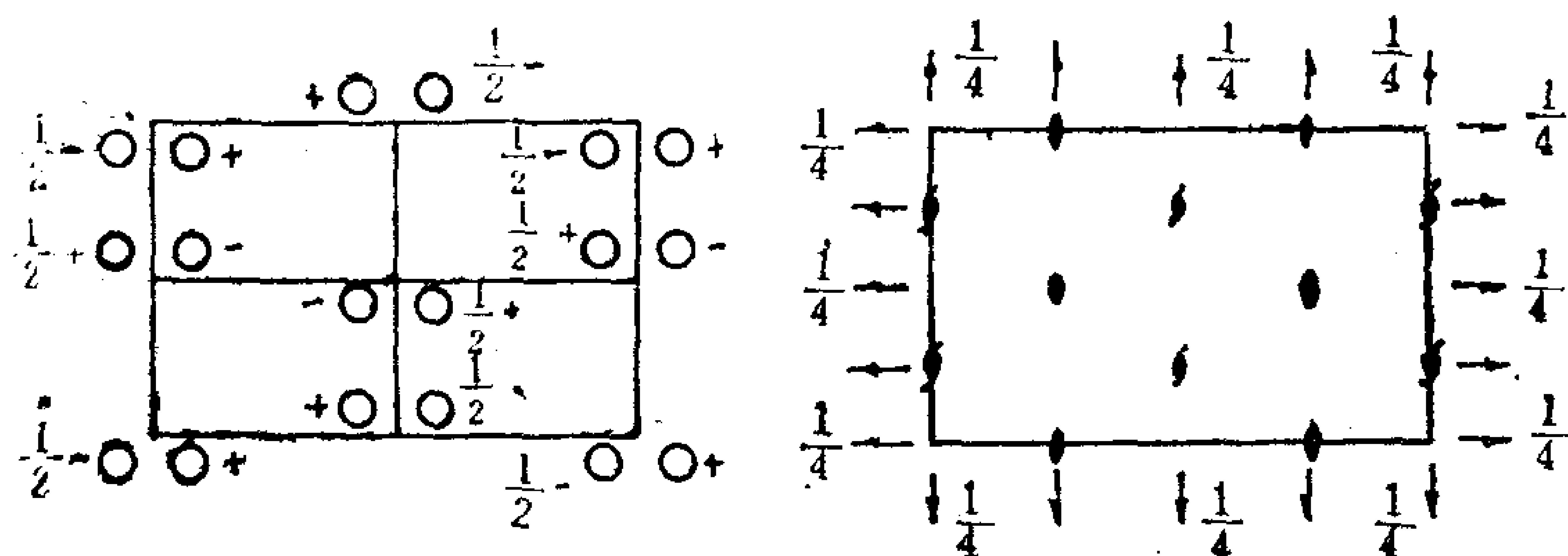


图 6.13 空间群$I2_12_12_1(D_2^9)$俯视图

如图 6.13 所示。对于后者，沿$\boldsymbol{a}$和$\boldsymbol{b}$方向得到和原有的$\boldsymbol{c}$方向 2 次轴相交于一点的两个 2 次轴，沿$\boldsymbol{c}$方向得到和原有的$\boldsymbol{a}$和$\boldsymbol{b}$方向两个2_1轴相交于一点的 2_1 轴，导出的是第23 号空间群 $I222(D_2^8)$，如

图6.14所示。

注意，这两种空间群都有3个互相垂直的2次旋转轴和3个互相垂直的2_1螺旋轴，区别在于互相垂直的2次轴是否相交于一点。如果相交，则为点式空间群，这是$I222(D_2^8)$的情况。此外，

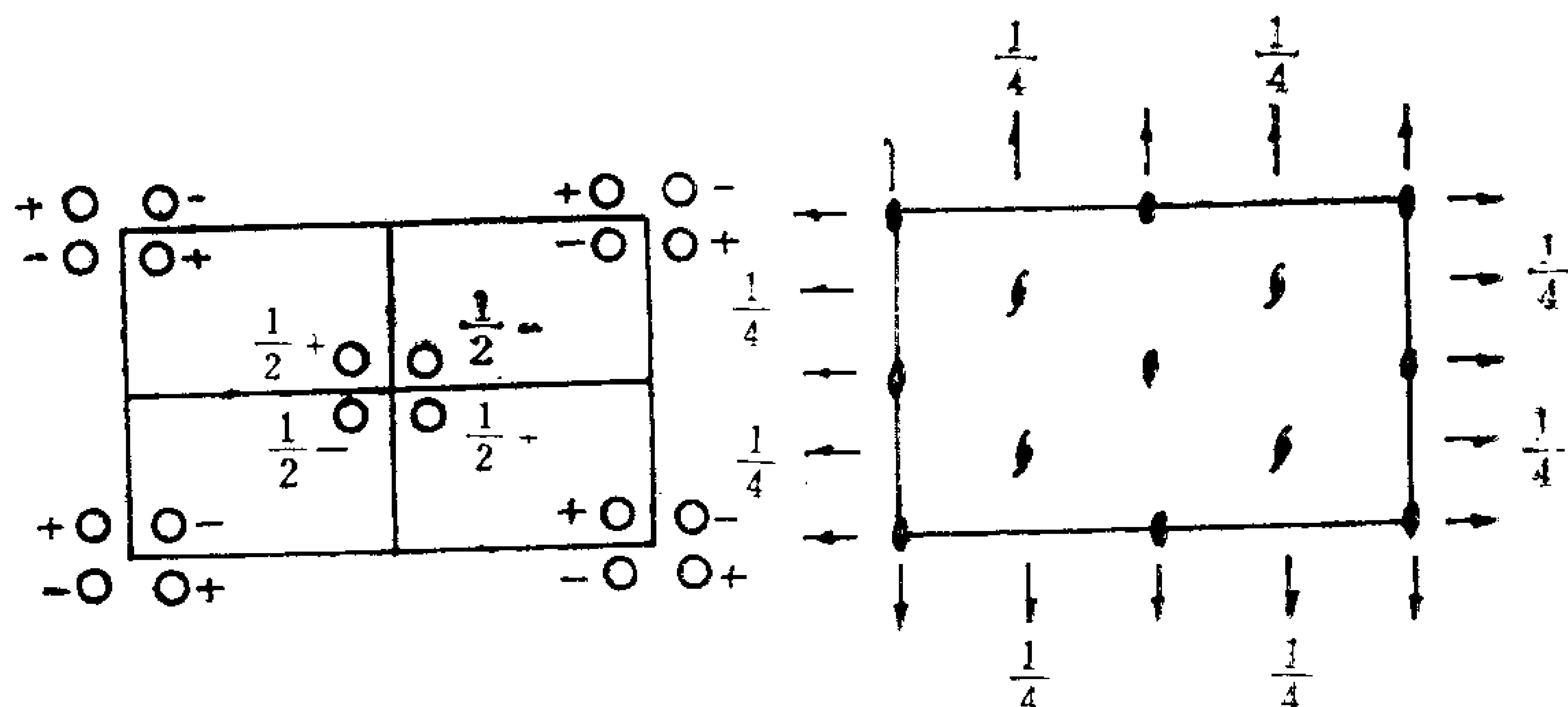


图 6.14 空间群 I222($D_2{}^8$) 俯视图

空间群的国际符号要和它作为点式空间群的性质一致，所以国际符号中不应出现非点式对称要素的符号。相反，如果相互垂直的2次轴不相交，则不能构成点式空间群，而是非点式空间群，这时，它的国际符号应取为$I2_12_12_1$而不能取为$I222$，这也是为了使国际符号和它作为非点式空间群的性质一致。

（2）$Pna2_1(C_{2v}^9)$ 在《国际表》中是第33号空间群。这也是一种非点式空间群，其点群为$mm2(C_{2v})$，空间群的一般等效点数为4．图6.15所示是空间群$Pna2_1(C_{2v}^9)$的俯视图。空间群

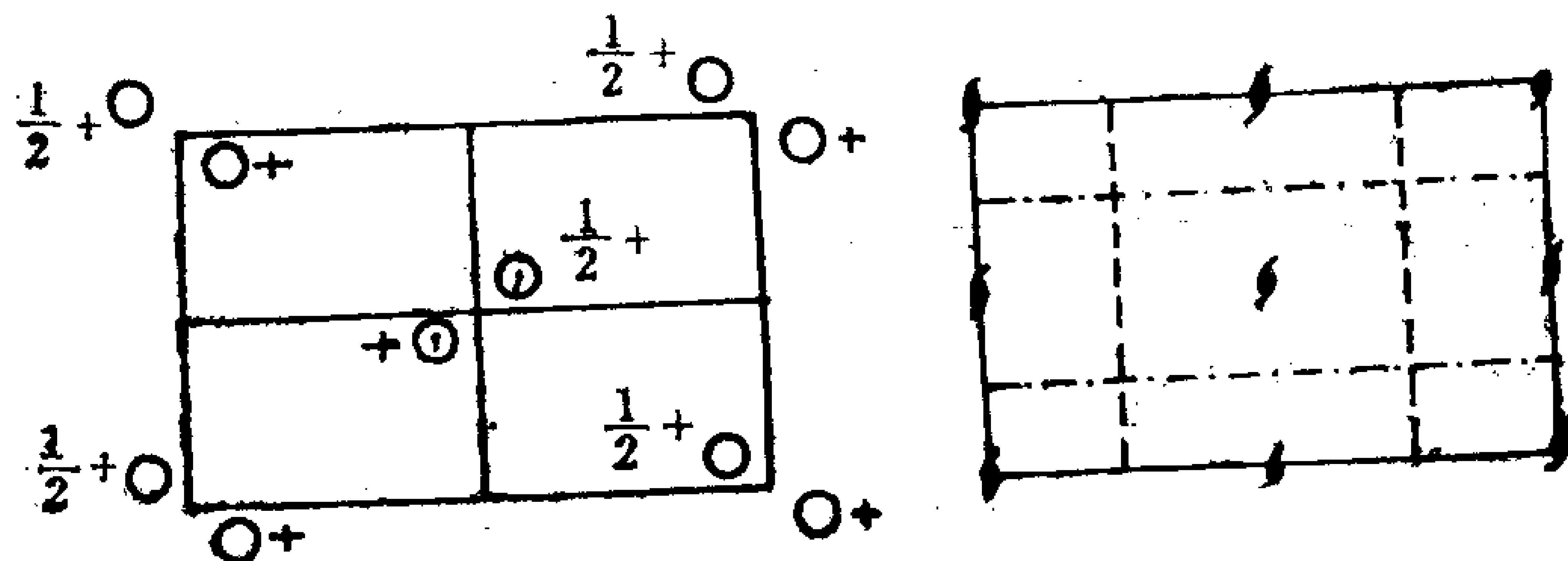


图 6.15 空间群 $Pna2_1(C_{2v}{}^9)$ 俯视图

的布喇菲晶胞是P晶胞，3个特征方向的对称要素是$n(1/4,y,z)$，$a(x,1/4,z)$和$2_1(0,0,z)$，作用于一般点(x,y,z)的结果是

$$\{n(1/4,y,z)\}\boldsymbol{r}=\{m[100]|\boldsymbol{\tau}_0(0,1/2,1/2)+\boldsymbol{\tau}'(1/2,0,0)\}\boldsymbol{r}$$

$$=\begin{pmatrix}-1 & 0 & 0 & \frac{1}{2}\\ 0 & 1 & 0 & \frac{1}{2}\\ 0 & 0 & 1 & \frac{1}{2}\\ 0 & 0 & 0 & 1\end{pmatrix}\begin{pmatrix}x\\ y\\ z\\ 1\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}\frac{1}{2}-x\\ \frac{1}{2}+y\\ \frac{1}{2}+z\\ 1\end{pmatrix}, \tag{6.26}$$

$$\{a(x,1/4,z)\}\boldsymbol{r}=\{m[010]|\boldsymbol{\tau}_0(1/2,0,0)+\boldsymbol{\tau}'(0,1/2,0)\}\boldsymbol{r}$$

$$=\begin{pmatrix}1 & 0 & 0 & \frac{1}{2}\\ 0 & -1 & 0 & \frac{1}{2}\\ 0 & 0 & 1 & 0\\ 0 & 0 & 0 & 1\end{pmatrix}\begin{pmatrix}x\\ y\\ z\\ 1\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}\frac{1}{2}+x\\ \frac{1}{2}-y\\ z\\ 1\end{pmatrix} \tag{6.27}$$

$$\{2_1(0,0,z)\}\boldsymbol{r}=\{2[001]|\boldsymbol{\tau}(0,0,1/2)+\boldsymbol{\tau}'(0,0,0)\}\boldsymbol{r}$$

$$=\begin{pmatrix}-1 & 0 & 0 & 0\\ 0 & -1 & 0 & 0\\ 0 & 0 & 1 & \frac{1}{2}\\ 0 & 0 & 0 & 1\end{pmatrix}\begin{pmatrix}x\\ y\\ z\\ 1\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}-x\\ -y\\ \frac{1}{2}+z\\ 1\end{pmatrix} \tag{6.28}$$

最后一个点位于晶胞之外，为了移到晶胞之内来，可作平移$\boldsymbol{a}+\boldsymbol{b}$，变为$\left(1-x,1-y,\frac{1}{2}-z\right)$。于是，我们导出晶胞内4个点的坐标为

$$(x,y,z),\qquad \left(\frac{1}{2}-x,\frac{1}{2}+y,\frac{1}{2}+z\right);$$

$$\left(\frac{1}{2}+x,\frac{1}{2}-y,\ z\right),\ \left(1-x,1-y,\ \frac{1}{2}-z\right).$$

这就是图6.15所示晶胞中的4个点，是空间群$Pna2_1(C_{2v}^9)$的一般等效点。

（3）$Fddd(D_{2h}^{24})$ 在《国际表》中是第70号空间群。这是又一种非点式空间群，其点群为$mmm(D_{2h})$，空间群的一般等效点数为$8\times4=32$。图6.16所示是空间群$Fddd(D_{2h}^{24})$俯视图，这个图初起看来觉得挺复杂，其实，只要我们抓住它的几个主要特征，问题就不复杂了。

首先，由于点群是$mmm(D_{2h})$，所以它应是中心对称的，从图上可以看到，在$\left(\frac{1}{8},\ \frac{1}{8},\ \frac{1}{8}\right)$等处有反演中心。

其次，3个特征方向上都有金刚石滑移的符号，表明在垂直于$\boldsymbol{a},\boldsymbol{b},\boldsymbol{c}$的方向上，都有金刚石滑移面。现在，我们取垂直于$\boldsymbol{c}$高度为$\boldsymbol{c}/8$的一个$d$滑移面为例，看一看它对一般点$A(x,y,z)$作用的结果。这个$d$滑移的算符表示为$\left\{d\left(x,y,\frac{1}{8}\right)\right\}$，所以有

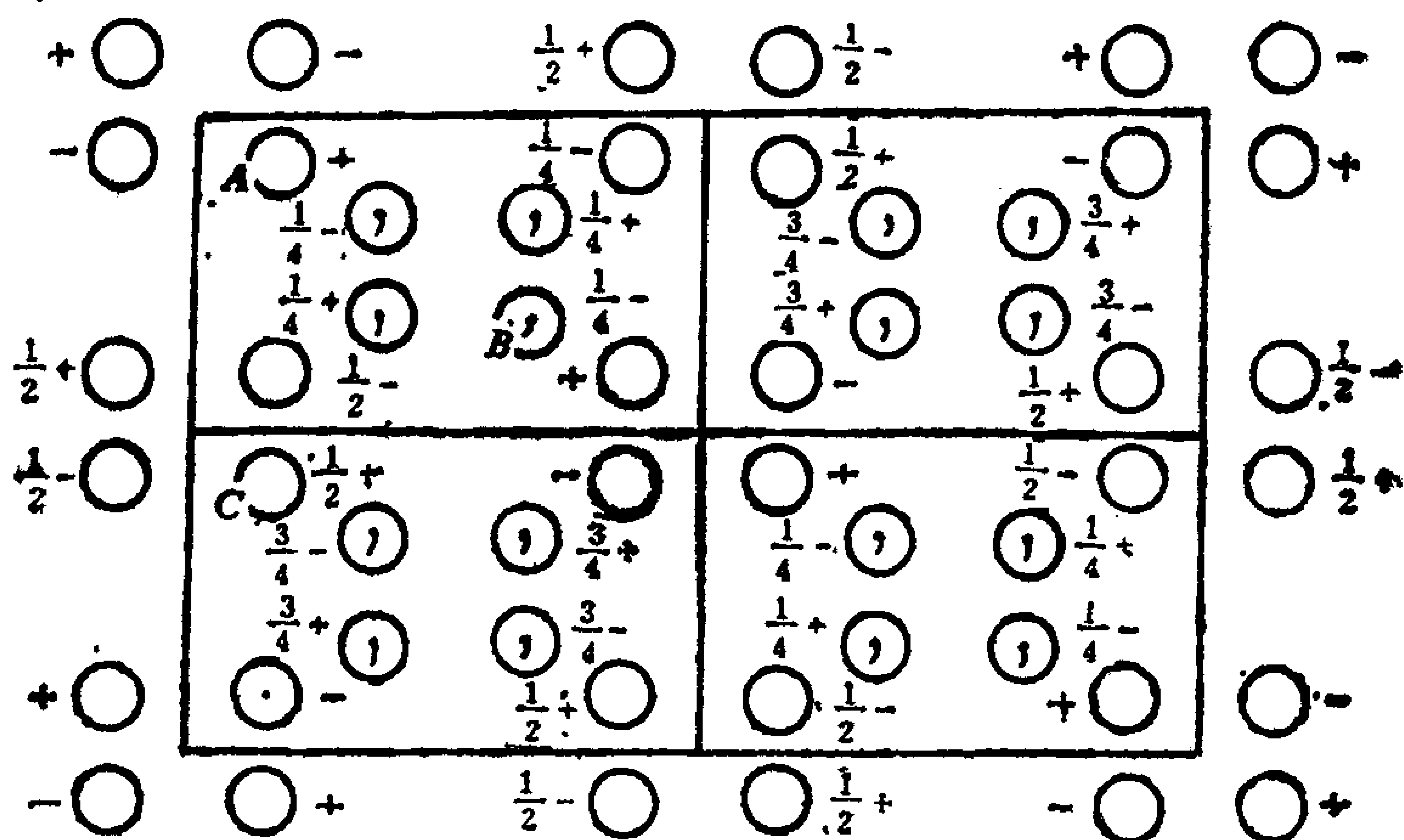


图 6.16 空间群 Fddd(D_{2h}^{24})俯视图(a)

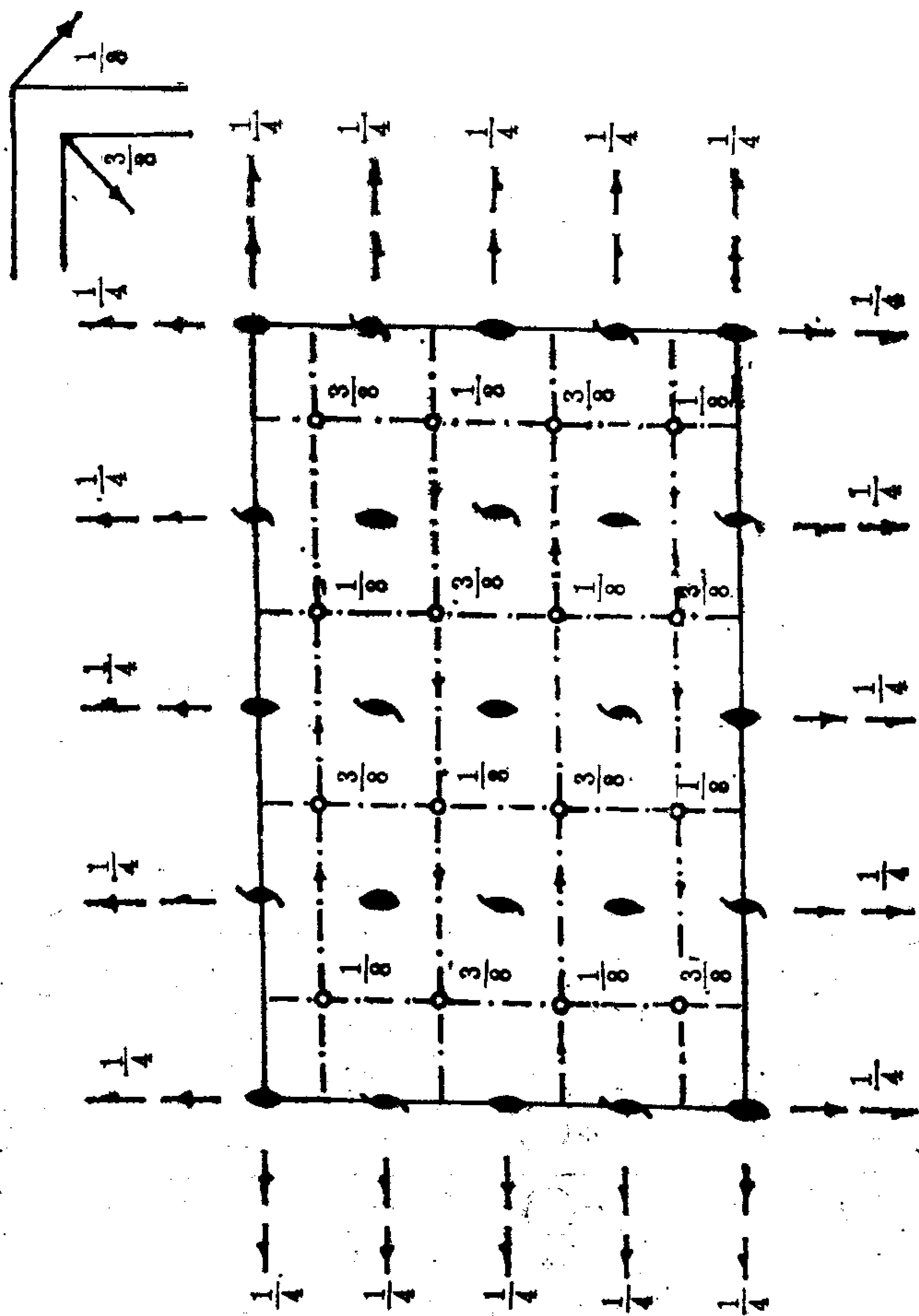


图 6.16 空视间群Fddd(D_{2h}^{24})俯视图(b)

$$\left\{d\left(x,\ y,\frac{1}{8}\right)\right\}\boldsymbol{r}=\left\{m[001]\ \middle|\ \boldsymbol{\tau}_0\left(\frac{1}{4},\frac{1}{4},0\right)+\boldsymbol{\tau}'\left(0,0,\frac{1}{4}\right)\right\}\boldsymbol{r}$$

$$=\begin{pmatrix}1 & 0 & 0 & \frac{1}{4}\\ 0 & 1 & 1 & \frac{1}{4}\\ 0 & 0 & -1 & \frac{1}{4}\\ 0 & 0 & 0 & 1\end{pmatrix}\begin{pmatrix}x\\ y\\ z\\ 1\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}\frac{1}{4}+x\\ \frac{1}{4}+y\\ \frac{1}{4}-z\\ 1\end{pmatrix}. \qquad (6.29)$$

这是图中的B点。于是我们看到，这种滑移操作使一般点移向纸面外并移向图的右下方。图的右上方给出此种d滑移的图示符号，箭头表示移动方向，数字1/8表示滑移面的高度。接着下去，用d滑移对B点作用，可以继续得到其它的一些点。对于另外两个特征方向的d滑移，可以仿此进行推导。

此种空间群的布喇菲晶胞是F晶胞，每个面心位置都有格点，因而对已有的等效点作平移$(\boldsymbol{a}+\boldsymbol{b})/2$，$(\boldsymbol{b}+\boldsymbol{c})/2$或$(\boldsymbol{a}+\boldsymbol{c})/2$也得到等效点。例如，从$(x,y,z)$可得到$\left(\frac{1}{2}+x,\ y,\frac{1}{2}+z\right)$，这是图中的$C$点。

现在，我们来看$B(1/4+x,\ 1/4+y,\ 1/4-z)$和$C(1/2+x,\ y,1/2+z)$两点的关系。设$\{R|\boldsymbol{\tau}\}$为其间相联系的对称操作，即

$$\{R\boldsymbol{\tau}|\}\left(\frac{1}{4}+x,\frac{1}{4}+y,\ \frac{1}{4}-z\right)=\left(\frac{1}{2}+x,y,\ \frac{1}{2}+z\right). \qquad (6.30)$$

用三阶矩阵写出上式为

$$R\begin{pmatrix}\frac{1}{4}+x\\ \frac{1}{4}+y\\ \frac{1}{4}-z\end{pmatrix}+\boldsymbol{\tau}=\begin{pmatrix}\frac{1}{2}+x\\ y\\ \frac{1}{2}+z\end{pmatrix}. \qquad (6.31)$$

分解之，得

$$R\begin{pmatrix} x \\ y \\ -z \end{pmatrix}+R\begin{pmatrix} \frac{1}{4} \\ \frac{1}{4} \\ \frac{1}{4} \end{pmatrix}+\boldsymbol{\tau}=\begin{pmatrix} \frac{1}{2} \\ 0 \\ \frac{1}{2} \end{pmatrix}+\begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}. \tag{6.32}$$

比较两边一般项，得

$$R=\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}, \tag{6.33}$$

可见，R 为反映操作$m[001]$。将式（6.33）代入式（6.32），得

$$\boldsymbol{\tau}=\begin{pmatrix} \frac{1}{2} \\ 0 \\ \frac{1}{2} \end{pmatrix}-R\begin{pmatrix} \frac{1}{4} \\ \frac{1}{4} \\ \frac{1}{4} \end{pmatrix}=\begin{pmatrix} \frac{1}{2} \\ 0 \\ \frac{1}{2} \end{pmatrix}-\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} \frac{1}{4} \\ \frac{1}{4} \\ \frac{1}{4} \end{pmatrix}=\begin{pmatrix} \frac{1}{4} \\ -\frac{1}{4} \\ \frac{3}{4} \end{pmatrix}, \tag{6.34}$$

其中$\boldsymbol{\tau}_0=(1/4,\ -1/4,0)$，$\boldsymbol{\tau}'=(0,0,3/4)$.所以，最后得

$$\{R|\boldsymbol{\tau}\}=\left\{m[001]\middle|\boldsymbol{\tau}\left(\frac{1}{4},\ -\frac{1}{4},\ \frac{3}{4}\right)\right\}=\left\{d\left(x,y,\frac{3}{8}\right)\right\}. \tag{6.35}$$

这是高度为$(3/8)\boldsymbol{c}$的 d 滑移面。

式（6.30）也可以用四阶矩阵写为

$$\begin{pmatrix} R_{11} & R_{12} & R_{13} & \tau_1 \\ R_{21} & R_{22} & R_{23} & \tau_2 \\ R_{31} & R_{32} & R_{33} & \tau_3 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} \frac{1}{4}+x \\ \frac{1}{4}+y \\ \frac{1}{4}-z \\ 1 \end{pmatrix}=\begin{pmatrix} \frac{1}{2}+x \\ y \\ \frac{1}{2}+z \\ 1 \end{pmatrix}, \tag{6.36}$$

比较上式两边的变量部分，是由$(x, y, -z)$经R操作变换到(x, y, z)，所以R应是$m[001]$，即

$$R=\begin{bmatrix}1 & 0 & 0\\ 0 & 1 & 0\\ 0 & 0 & -1\end{bmatrix}. \tag{6.37}$$

代入式（6.36），并将左边展开，得

$$\begin{pmatrix}\frac{1}{4}+x+\tau_1\\ \frac{1}{4}+y+\tau_2\\ -\frac{1}{4}+z+\tau_3\\ 1\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}\frac{1}{2}+x\\ y\\ \frac{1}{2}+z\\ 1\end{pmatrix}, \tag{6.38}$$

所以

$$\left.\begin{aligned}\tau_1&=\left(\frac{1}{2}+x\right)-\left(\frac{1}{4}+x\right)=\frac{1}{4},\\ \tau_2&=y-\left(\frac{1}{4}+y\right)=-\frac{1}{4},\\ \tau_3&=\left(\frac{1}{2}+z\right)-\left(-\frac{1}{4}+z\right)=\frac{3}{4}.\end{aligned}\right\} \tag{6.39}$$

即

$$\boldsymbol{\tau}=\left(\frac{1}{4},\ -\frac{1}{4},\ \frac{3}{4}\right). \tag{6.40}$$

最后得

$$\begin{aligned}\{R|\boldsymbol{\tau}\}&=\{m[001]|\boldsymbol{\tau}(1/4,-1/4,3/4)\}\\ &=\{d(x,y,3/8)\},\end{aligned} \tag{6.41}$$

与式（6.35）相同。

6.8 四方晶系空间群

四方晶系有7种点群$4(C_4)$，$\bar{4}(S_4)$，$4/m(C_{4h})$，$422(D_4)$，

$4mm(C_{4v})$，$\bar{4}2m(D_{2d})$，$4/mmm(D_{4h})$和 2 种布喇菲点阵P,I。将 7 种点群和 2 种布喇菲点阵互相组合，并考虑到非点式操作，我们共导出68种四方晶系空间群。下面，我们举出 5 种空间群为例来讨论，其中前 3 个例子对应于点群 $4(C_4)$。

（1）$P4_1(C_4^2)$和$P4_3(C_4^4)$ 在《国际表》中是第76号和78号空间群。这是两种相当简单的空间群，只要将 4_1 和 4_3 分别放在 P晶胞的格点位置上即可，它们的俯视图分别示于 图 6.17(*a*)和(*b*)。因为空间群的点群是四阶的 $4(C_4)$，晶胞是 P，所以空间群的一般等效点数为$4\times1=4$。

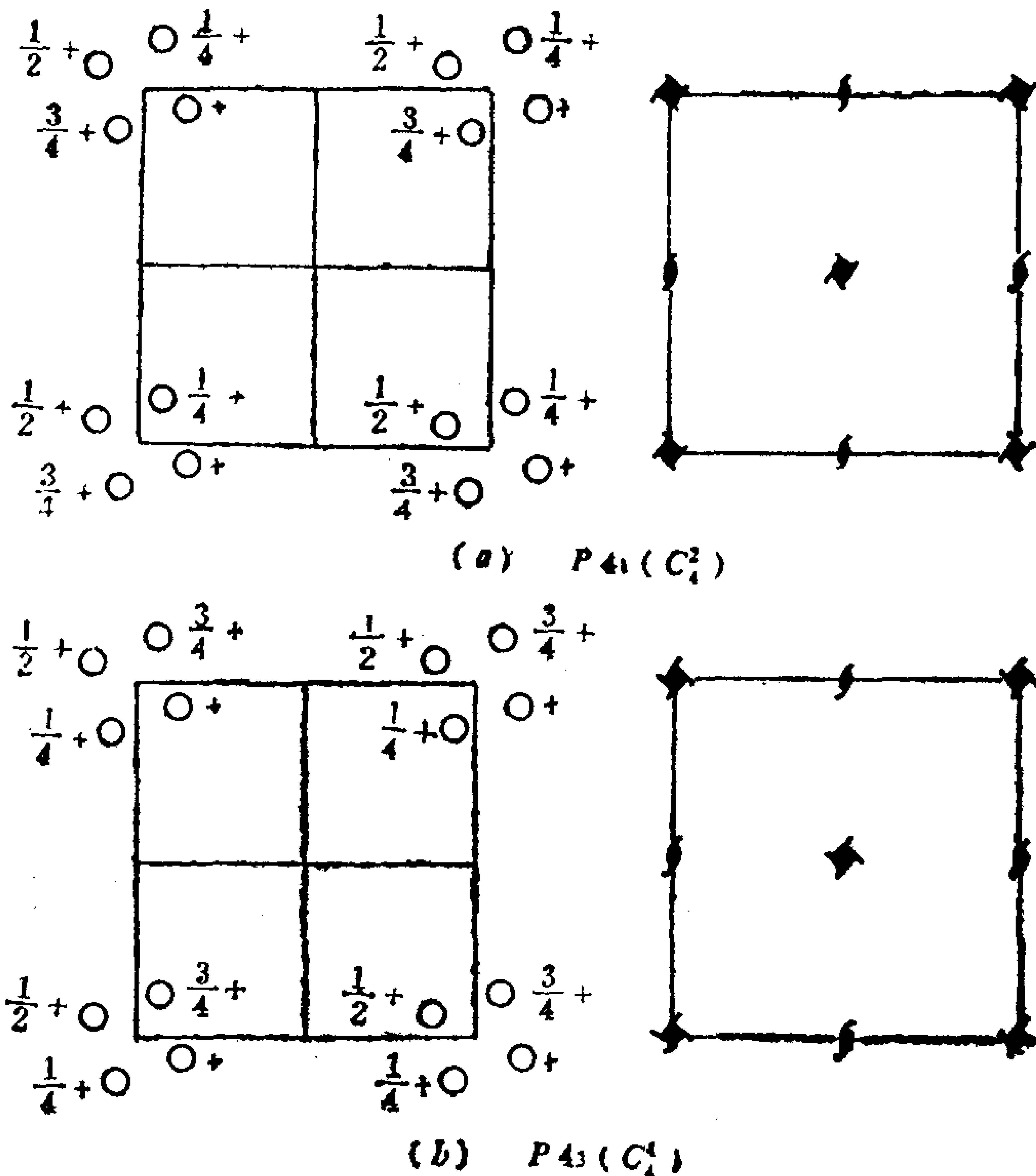


图 6.17 空间群 $P4_1(C_4^2)P4_3(C_4^4)$ 俯视图

对于$P4_1(C_4^2)$，将4_1连续作用于(x, y, z)点，并将晶胞外等效点经平移操作移到晶胞内来，不难找到这4个等效点的坐标。根据各等效点之间的相互关系，我们也不难找到轨迹为$\left(\frac{1}{2},\frac{1}{2},z\right)$的$4_1$轴以及轨迹为$\left(\frac{1}{2},0,z\right)$和$\left(0,\frac{1}{2},z\right)$的$2_1$轴。值得指出的是，所有4次螺旋轴都是平行于**c**方向的右螺旋轴，因而具有这种空间群的晶体必然表现出一定的右螺旋性，例如，对于沿**c**方向通过晶体的偏振光表现出右旋光性，使偏振光的偏振面发生右旋。

$P4_3(C_4^4)$与$P4_1(C_4^2)$类似，但所有4次螺旋轴都是左旋的，因而具有此种空间群的晶体表现出左旋性质。这两种空间群组成一对对形空间群。对于某一特定物质，可能结晶成这两种空间群的某一种，而这两种晶体的区别仅在于它们表现出相反的旋光性。

（2）$P4_2(C_4^3)$ 在《国际表》中是第77号空间群。和前两种空间群一样，一般等效点数也是4。图6.18所示是这种空间群的俯视图，它是将螺旋轴4_2放在格点位置而导出，但它与前两种空间群不同，这里没有螺旋性问题，因为4_2是中性的螺旋轴。

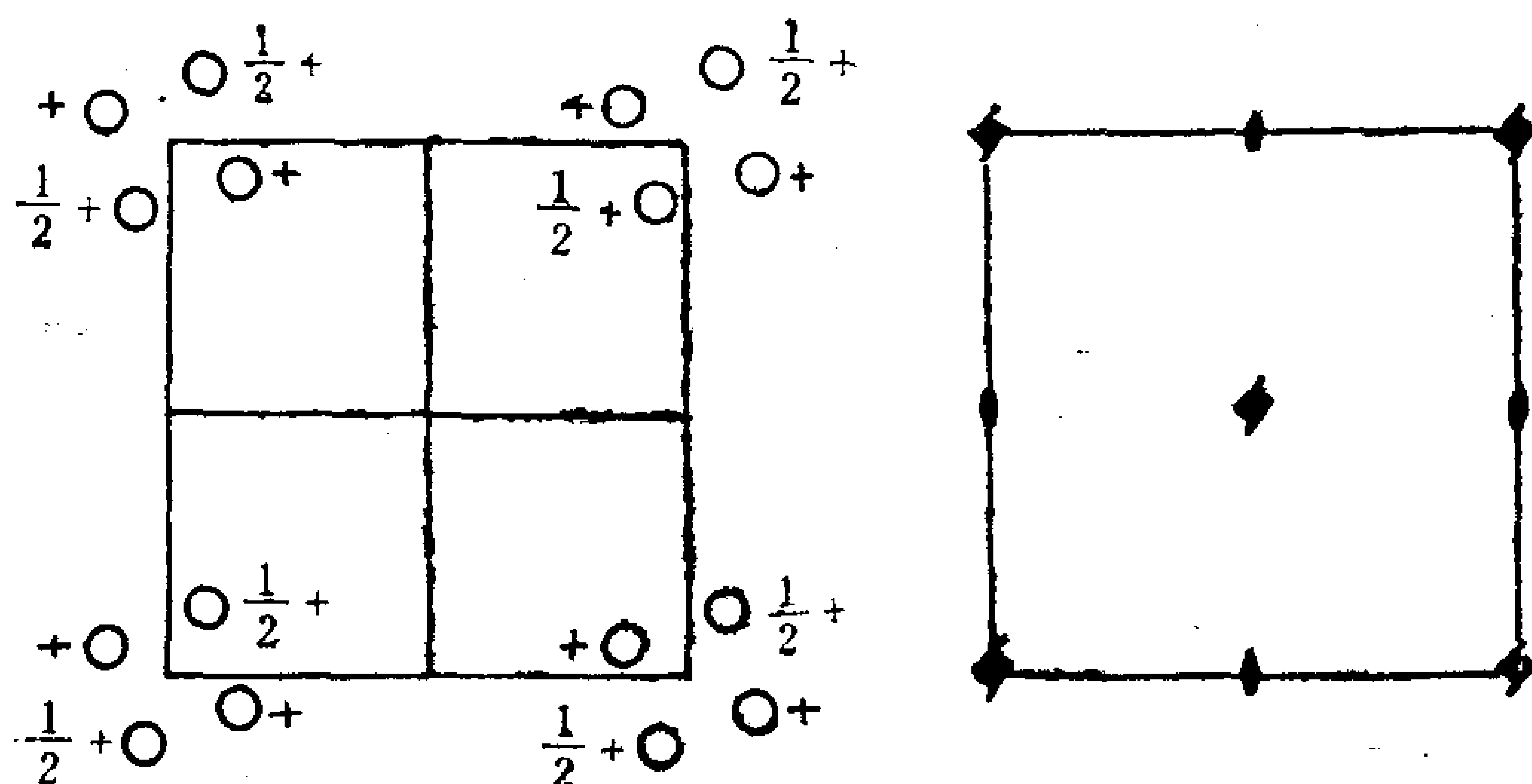


图 6.18 空间群 $P4_2(C_4^3)$ 俯视图

（3）$P\bar{4}2_1m(D_{2d}^3)$和$P\bar{4}b2(D_{2d}^7)$ 在《国际表》中是第 113

号和117号空间群。这两种空间群的点群都是8阶的$\bar{4}2m(D_{2d})$，布喇菲晶胞是P，所以空间群一般等效点数为$8\times1=8$。

我们先来讨论$P\bar{4}2_1m(D_{2d}^3)$，其俯视图如图6.19所示。首先，将$\bar{4}$轴放在原点位置，用它作用于一般点(x, y, z)，可导出原点周围的4个点为(x, y, z)，$(-y, x, -z)$，$(-x, -y, z)$和$(y, -x, -z)$。将这4个点经平移操作，导出每个顶角格点周围同样排布的4个等效点。于是，由位于晶胞内的4个等效点之间的关系，不难导出位于晶胞中心位置的另一个$\bar{4}$轴。晶胞内4个等

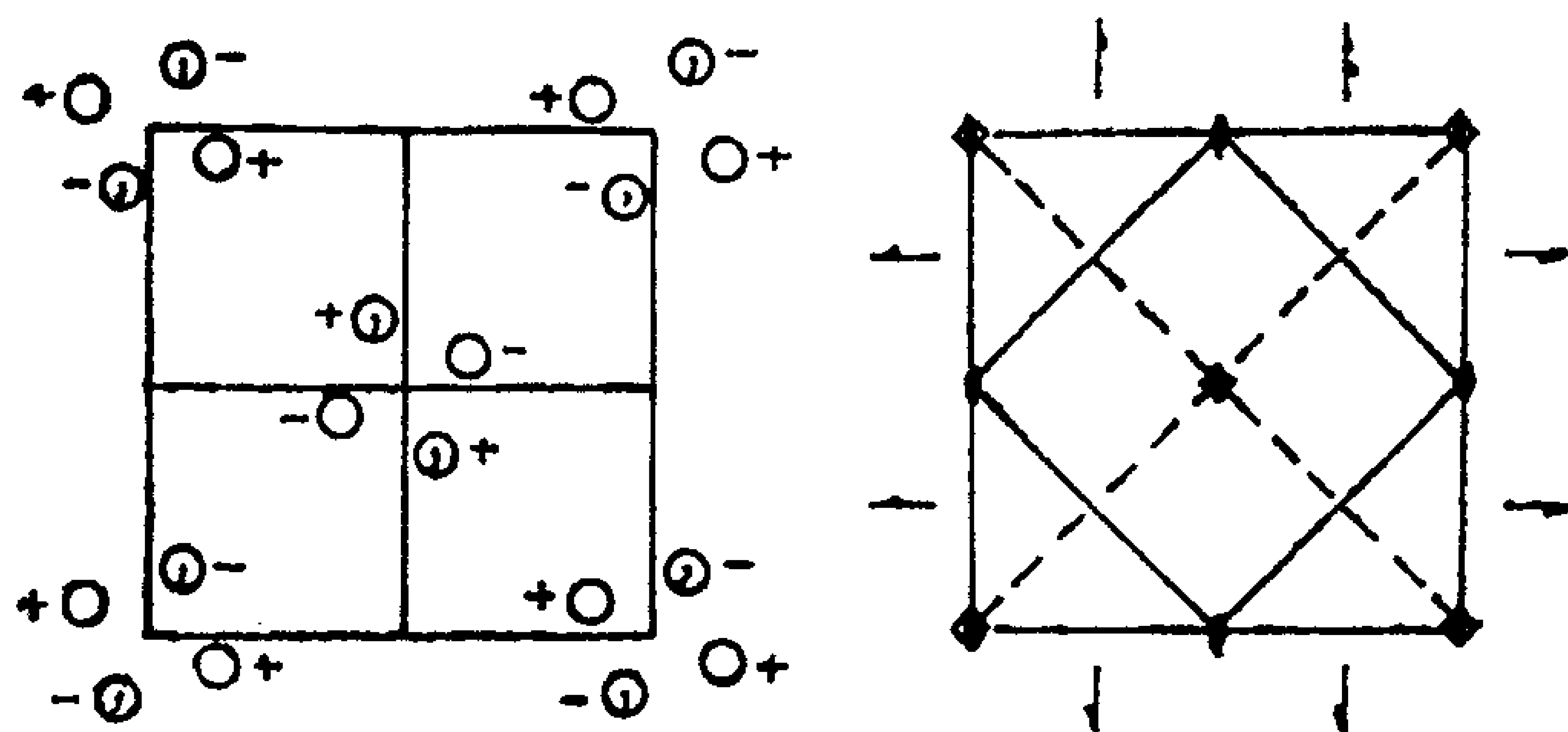


图 6.19 空间群 $P\bar{4}2_1m(D_{2d}^3)$ 俯视图

效点是(x, y, z)，$(1-y, x, -z)$，$(1-x, 1-y, z)$$(y, 1-x, -z)$。由前两个点，我们令$\{R|\tau\}$为其间相联系的对称操作，即

$$\{R|\tau\}\begin{bmatrix}x\\y\\z\\1\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}1-y\\x\\-z\\1\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}0&-1&0&1\\1&0&0&0\\0&0&-1&0\\0&0&0&1\end{bmatrix}\begin{bmatrix}x\\y\\z\\1\end{bmatrix}. \quad (6.42)$$

所以

$$\{R|\tau\}=\begin{bmatrix}0&-1&0&1\\1&0&0&0\\0&0&-1&0\\0&0&0&1\end{bmatrix}=\{\bar{4}[001]|\tau(1,0,0)\}, \quad (6.43)$$

为4次象转轴$\bar{4}[001]$，其位置由$\tau'=(1,0,0)$决定。根据式(6.10)

写出求$\boldsymbol{d}$值的方程为

$$\begin{bmatrix}1\\0\\0\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}d_1\\d_2\\d_3\end{bmatrix}-\begin{bmatrix}0&-1&0\\1&0&0\\0&0&-1\end{bmatrix}\begin{bmatrix}d_1\\d_2\\d_3\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}d_1+d_2\\d_2-d_1\\2d_3\end{bmatrix}, \qquad (6.44)$$

解得$\boldsymbol{d}=\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0\right)$，可见$\bar{4}$轴的位置是$\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, z\right)$。

其次，我们将第二特征方向的2_1螺旋轴放在$\left(x, \frac{1}{4}, 0\right)$位置，并用它作用于原点周围的4个等效点，于是导出位于晶胞中心区域的4个新的等效点$\left(\frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}-y, -z\right)$，$\left(\frac{1}{2}-y, \frac{1}{2}-x, z\right)$，$\left(\frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}+y, -z\right)$，$\left(\frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}+x, z\right)$。从图上我们立即可看到，这4个点同原点周围的4个点还存在反映对称关系，例如，(x, y, z)和$\left(\frac{1}{2}-y, \frac{1}{2}-x, z\right)$两点之间，可令联系算符$\{R|\boldsymbol{\tau}\}$，列出方程

$$\{R|\boldsymbol{\tau}\}\begin{pmatrix}x\\y\\z\\1\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}\frac{1}{2}-y\\\frac{1}{2}-x\\z\\1\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}0&-1&0&\frac{1}{2}\\-1&0&0&\frac{1}{2}\\0&0&1&0\\0&0&0&1\end{pmatrix}\begin{pmatrix}x\\y\\z\\1\end{pmatrix}, \qquad (6.45)$$

于是得

$$\{R|\boldsymbol{\tau}\}=\begin{pmatrix}0&-1&0&\frac{1}{2}\\-1&0&0&\frac{1}{2}\\0&0&1&0\\0&0&0&1\end{pmatrix}=\left\{m[110]\middle|\boldsymbol{\tau}\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0\right)\right\}$$

$$=\left\{m\left(x,\frac{1}{2}-x,z\right)\right\}. \tag{6.46}$$

这正是第三特征方向的对称要素反映面，其轨迹为$\left(x,\frac{1}{2}-x,z\right)$，到原点的距离为$\frac{1}{4}(\boldsymbol{a}+\boldsymbol{b})$.这个$m$反映面也可由前两个特征方向的对称操作连乘得到。如果我们令

$$\{R_1|\boldsymbol{\tau}_1\}=\left\{2_1\left(x,\frac{1}{4},0\right)\right\}=2[100]\left|\boldsymbol{\tau}_0\left(\frac{1}{2},0,0\right)+\tau'\left(0,\frac{1}{2},0\right)\right\},$$

$$\{R_2|\tau_2\}=\{\bar{4}(0,0,z)\}=\{\bar{4}[001]|\tau_2(0,0,0)\},$$

则

$$\{R_1|\boldsymbol{\tau}_1\}\{\bar{R}_2|\boldsymbol{\tau}_2\}=\begin{pmatrix}1&0&0&\frac{1}{2}\\0&-1&0&\frac{1}{2}\\0&0&-1&0\\0&0&0&1\end{pmatrix}\begin{pmatrix}0&-1&0&0\\1&0&0&0\\0&0&1&0\\0&0&0&1\end{pmatrix}$$

$$=\begin{pmatrix}0&-1&0&\frac{1}{2}\\-1&0&0&\frac{1}{2}\\0&0&1&0\\0&0&0&1\end{pmatrix}$$

$$=\left\{m[110]\left|\tau\left(\frac{1}{2},\frac{1}{2},0\right)\right.\right\}=\left\{m\left(x,\frac{1}{2}-x,z\right)\right\}. \tag{6.47}$$

这正是$m\left(x,\frac{1}{2}-x,z\right)$。我们这里又一次看到，空间群符号中给出的特征对称要素并不都是母操作，这里的母操作只是$\bar{4}$和2_1。

除了上述对称要素之外，我们还可以导出轨迹为$\left(\frac{1}{2},0,z\right)$和

$\left(0,\frac{1}{2},z\right)$的和 2 次旋转轴，以及轨迹为$(x,1-x,z)$和$(x,x,z)$的滑移面。但这种滑移面是一种特殊的滑移面，其滑移方向不是沿$\boldsymbol{a}$或$\boldsymbol{b}$，所以不是轴滑移，而滑移也没有$\boldsymbol{c}$方向分量，所以也不是对角线滑移，这种滑移面没有字母符号，只在俯视图中给出其位置。

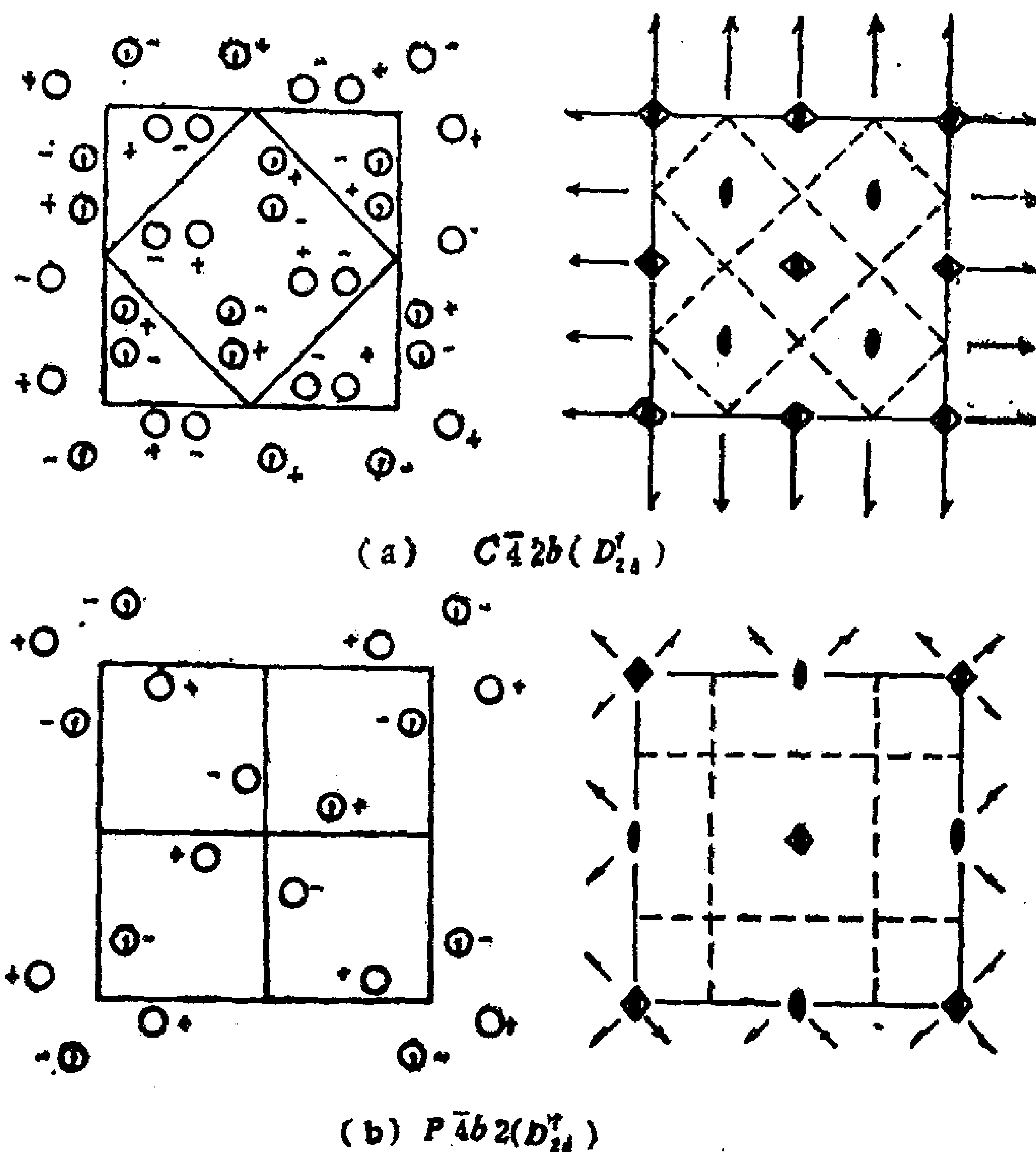


图 6.20 空间群 $C\bar{4}2b(D_{2d}^{7})$ 和 $P\bar{4}b2(D_{2d}^{7})$ 俯视图

以上是将第二特征方向的 2_1 螺旋轴放在原点之外位置的情况。现在我们要问，如果让2_1螺旋轴通过原点，情况将如何呢？这时，导出的结果如图6.20(a)所示。我们发现，这是一个由16个一般等效点构成的C心晶胞，其空间群符号为$C\bar{4}2_1b(D_{2d}^{7})$。由于

在平行于2_1轴的方向上有2次旋转轴，所以这种空间群也可以表为$C\bar{4}2b(D_{2d}^7)$，而这正是《国际表》中习惯采用的符号。仔细研究一下这种C心晶胞，我们还发现，如果将$\boldsymbol{a}$和$\boldsymbol{b}$轴重新选取，以两个对角线方向（$\boldsymbol{a}\pm\boldsymbol{b}$）和（$\boldsymbol{b}\mp\boldsymbol{a}$）为新的$\boldsymbol{a}$和$\boldsymbol{b}$轴。则将得到$P$晶胞，而第二和第三特征方向对调。于是，空间群符号变为$P\bar{4}b2(D_{2d}^7)$，如图6.20(b)所示。

实际上，因为四方晶系的晶胞有$P\rightleftarrows C$和$I\rightleftarrows F$的转换关系，它们的空间群国际符号都有两种表示方法。这里的$P\bar{4}b2\rightleftarrows C\bar{4}2b$是一个例子。读者可以自己论证一下，前一个例子$P\bar{4}2_1m$可以转化为$C\bar{4}m2_1$。此处，我们看到，由于轴矢坐标系的取法不同，同一种空间群出现不同的国际符号，这是在使用国际符号时需要注意的问题。不过，同一空间群的熊夫利符号是不变的，它是用空间群点群的符号加上右上角的序号而来，与坐标轴的选取方法无关。

6.9 三方晶系和六方晶系空间群

三方晶系和六方晶系空间群的导出，原则上没有更多的困难，但这里用的是六角坐标轴，在具体推导时需要予以注意。

在这里，我们首先需要再仔细地考察一下六角坐标轴系统。图6.21所示是$\boldsymbol{a}\boldsymbol{b}$平面的晶轴矢量配置，$\boldsymbol{a}$与$\boldsymbol{b}$交成120°角，$\boldsymbol{c}$垂直于$\boldsymbol{a}\boldsymbol{b}$平面。在这样的斜坐标系中，空间一点的坐标$(x,y,z)$由平行六面体的边长决定，其中$x=\overline{OA}$，$y=\overline{OB}$，是平行四边形的边长，如果有一个沿$c$轴通过原点的6次旋转轴作用于$(x,y,z)$点，即图中$P$点，它将被变换到$P'$点。由图上可以看到，三角形$AA'P$，$PQA'$，$BQP'$，$BB'P'$都是顶角为60°的等边三角形，于是有$\overline{OA'}=\overline{OA}-\overline{AA'}=\overline{OA}-\overline{AP}=\overline{OA}-\overline{OB}=x-y$，$\overline{OB'}=\overline{OB}+\overline{BB'}=\overline{AP}+\overline{QP'}=\overline{AA'}+\overline{QB}=\overline{AA'}+\overline{A'O}=\overline{OA}=x$，所以$P'$点的坐标应为$(x-y,x,z)$。由$P$和$P'$两点，我们可以仿前求

出 6 次旋转操作的矩阵。作方程

$$\{6(0,0,z)\}\begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix}=\begin{bmatrix} x-y \\ x \\ z \end{bmatrix}=\begin{bmatrix} 1 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}\begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} \quad (6.48)$$

可见

$$\{6(0,0,z)\}=\begin{bmatrix} 1 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}. \quad (6.49)$$

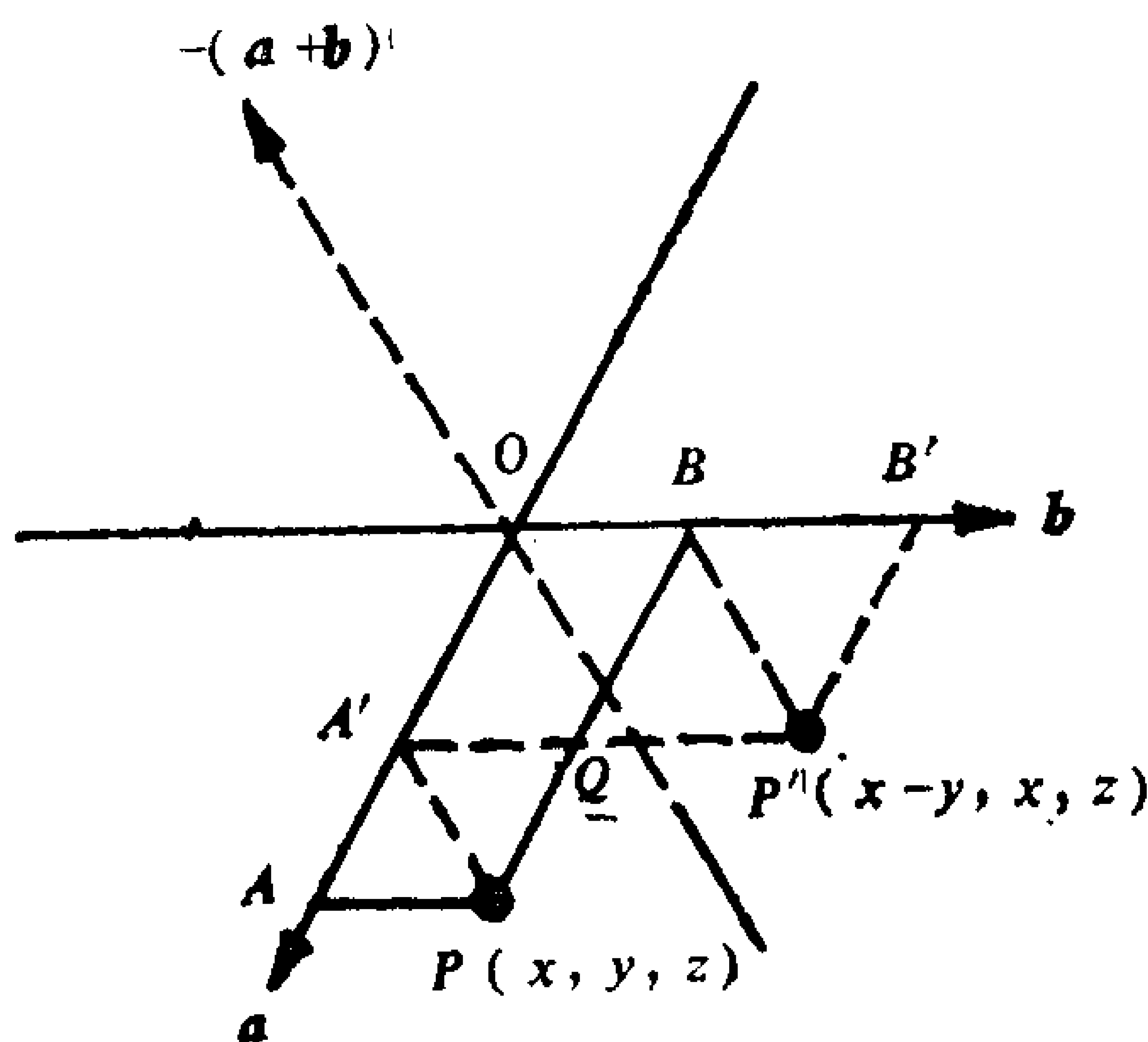


图 6.21 六角坐标系中的点操作

这里，我们看到，不为零的矩阵元素有 4 个，不象前面讨论过的其它晶系中，点操作矩阵有 3 个不为零的矩阵元素。这是专用于六角坐标系的点操作矩阵的特点。不过，在六角坐标系情况下，也有一些点操作矩阵只有 3 个不为零的矩阵元素。当然，不管是哪一种形式，矩阵的绝对值都等于 1，因为它们都是幺矩阵。

附录C中，我们列出了六角坐标系中的各种点操作矩阵，其中只适用于六角坐标系的操作矩阵，我们则在它的那一行开头给出一个标记“H”。而没有给出标记的点操作矩阵中，也有一些是可用于六角坐标系的。

现在，我们来讨论三方晶系中的空间群。三方晶系有 5 种点群 3，$\bar{3}$，32，$3m$，$\bar{3}m$和 2 种布喇菲点阵 P 与 R。将这 5 种点群

和 2 种布喇菲点阵相组合，并考虑到非点式操作，共计导出25种三方晶系空间群。下面，我们选出 3 个例子来进行讨论，前两个例子属于同一个点群，但其中对称要素的配置取向不同，后一个例子是为了介绍菱形晶胞的情况。

（1）$P312(D_3^1)$ 和 $P312(D_3^2)$ 在《国际表》中是第 149号和 150 号空间群。这两种空间群都属于点群 $32(D_3)$，为 6 阶点群，所以空间群的一般等效点数为 $6\times1=6$。将点群对称要素放在格点位置，对一般点(x,y,z)进行操作，很容易导出一般等效点系，关键的问题是点群 $32(D_3)$ 中的 2 次轴如何取向。如果我们将 2 次轴方向取为垂直于 $\boldsymbol{a}$，垂直于 $\boldsymbol{b}$ 和垂直于 $(\boldsymbol{a}+\boldsymbol{b})$，即取为第三特征方向，则导出的空间群是 $P312(D_3^1)$，如图6.22(a)所示。这里，我们在空间群的国际符号中，故意把恒等操作符号 1 放在第二特征方向位置，是为了指明 2 次旋转轴在第三特征方向。为导出 6 个一般等效点，需先写出 6 个对称操作的矩阵如下

$$\{E(0,0,0)\}=\begin{bmatrix}1&0&0\\0&1&0\\0&0&1\end{bmatrix},\{2(x,2x,0)\}=\begin{bmatrix}-1&1&0\\0&1&0\\0&0&-1\end{bmatrix},$$

$$\{3(0,0,z)\}=\begin{bmatrix}0&-1&0\\1&-1&0\\0&0&1\end{bmatrix},\{2(2y,y,0)\}=\begin{bmatrix}1&0&0\\1&-1&0\\0&0&-1\end{bmatrix},$$

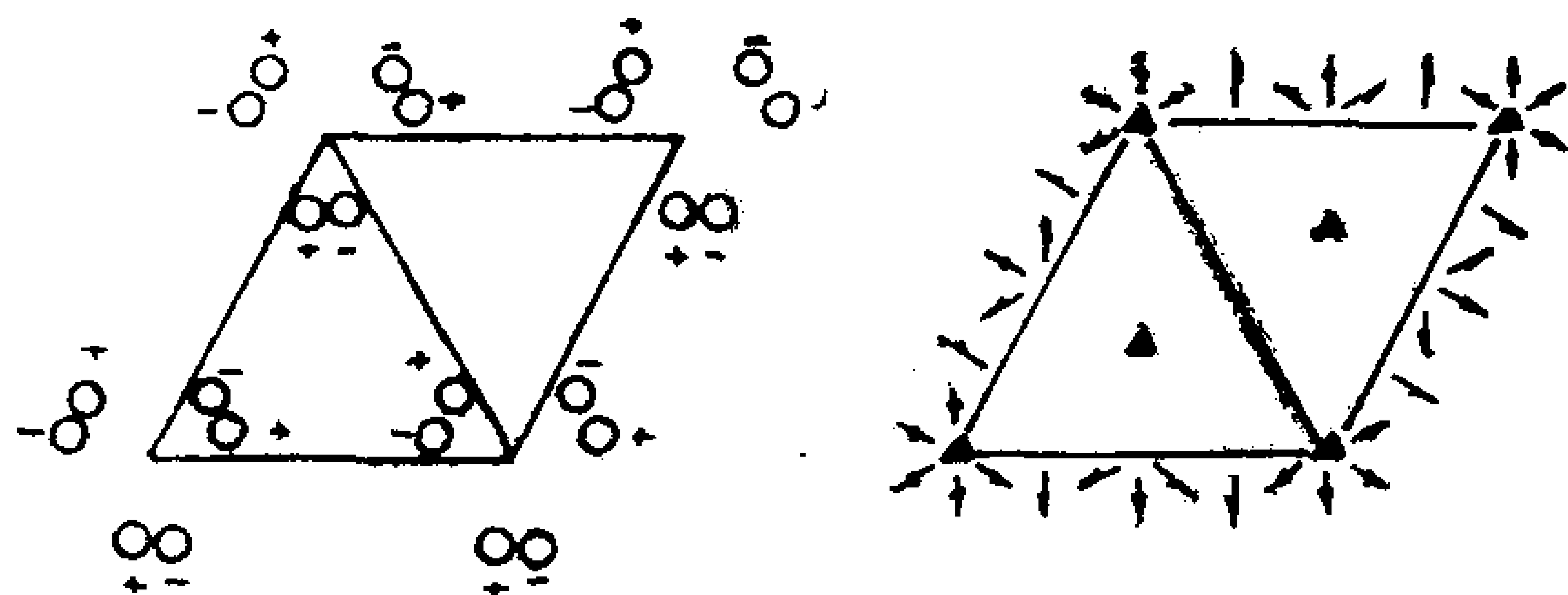
$$\{3^2(0,0,z)\}=\begin{bmatrix}-1&1&0\\-1&0&0\\0&0&1\end{bmatrix},\{2(x,-x,0)\}=\begin{bmatrix}0&-1&0\\-1&0&0\\0&0&-1\end{bmatrix},\tag{6.50}$$

上式中 3 个 2 次轴依次垂直于 $\boldsymbol{a},\boldsymbol{b}$和$\boldsymbol{a}+\boldsymbol{b}$，算符中圆括号给出它们的轨迹。将这些算符作用于$(x,y,z)$点，即可导出原点周围的 6 个等效点：

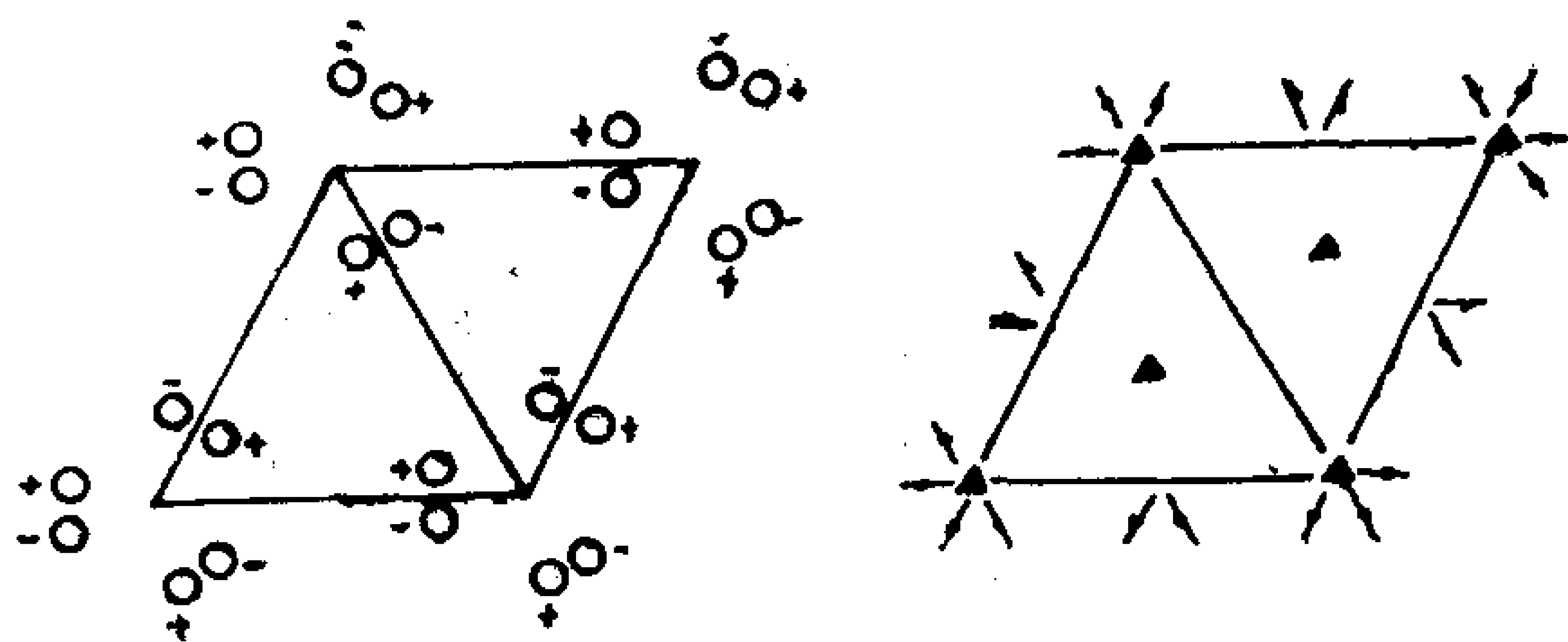
$$(x,y,z),\ (-y,x-y,z),\ (y-x,-x,z),$$

$$(y-x, y, -z),\ (x, x-y, -z),\ (-y, -x, -z).$$

然后，再利用平移对称操作，即得其它格点周围同样排布的等效点。最后，再考查各等效点之间关系，可逐一导出其它非基本对称要素。



(a) $P312(D_3^1)$



(b) $P321(D_3^2)$

图 6.2 空间群 P312(D_3^1) 和 P321(D_3^2) 俯视图

例如，由(x,y,z)和$(1-y,x-y,z)$两点，作方程

$$\{R|\tau\}\begin{bmatrix} x \\ y \\ z \\ 1 \end{bmatrix}=\begin{bmatrix} 1-y \\ x-y \\ z \\ 1 \end{bmatrix}=\begin{bmatrix} 0 & -1 & 0 & 1 \\ 1 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}\begin{bmatrix} x \\ y \\ z \\ 1 \end{bmatrix} \tag{6.51}$$

可见$\{R|\tau\}=\{3[001]|\tau(1,0,0)\}$为 3 次旋转轴，而由

$$\begin{bmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix}=\begin{bmatrix} d_1 \\ d_2 \\ d_3 \end{bmatrix}-\begin{bmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}\begin{bmatrix} d_1 \\ d_2 \\ d_3 \end{bmatrix}=\begin{bmatrix} d_1+d_2 \\ 2d_2-d_1 \\ 0 \end{bmatrix}, \tag{6.52}$$

得

$$\left.\begin{array}{l}d_1+d_2=1,\\2d_2-d_1=0.\end{array}\right\}\tag{6.53}$$

解得$d_1=2/3, d_2=1/3$，所以 $\boldsymbol{d}=\left(\frac{2}{3},\ \frac{1}{3},\ 0\right)$。于是导出轨迹为 $\left(\frac{2}{3},\ \frac{1}{3},\ z\right)$的 3 次旋转轴。其它可依此类推。

弄清楚 $P312(D_3^1)$的导出过程，$P321(D_3^1)$可仿此进行推导，其区别是 2 次旋转轴放在第二特征方向，即平行于 $\boldsymbol{a}$，平行于 $\boldsymbol{b}$ 和平行于 $\boldsymbol{a}+\boldsymbol{b}$ 方向。结果如图 6.22 (b)所示。

（2）$R3c(C_{3v}^6)$ 在《国际表》中是第 161 号空间群。这

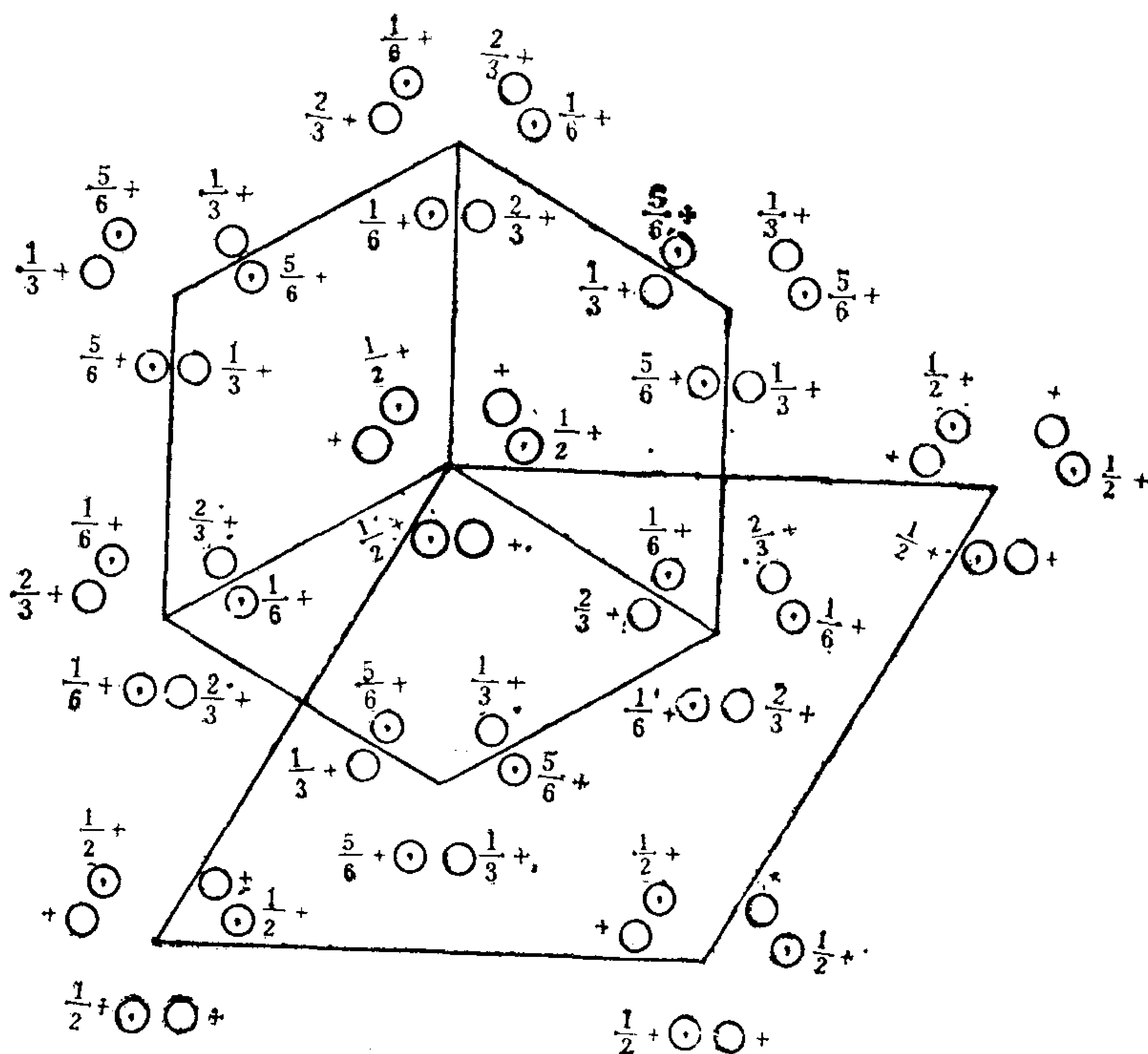


图 6.23 空间群 R3c(C_{3v}^6) 俯视图(a)

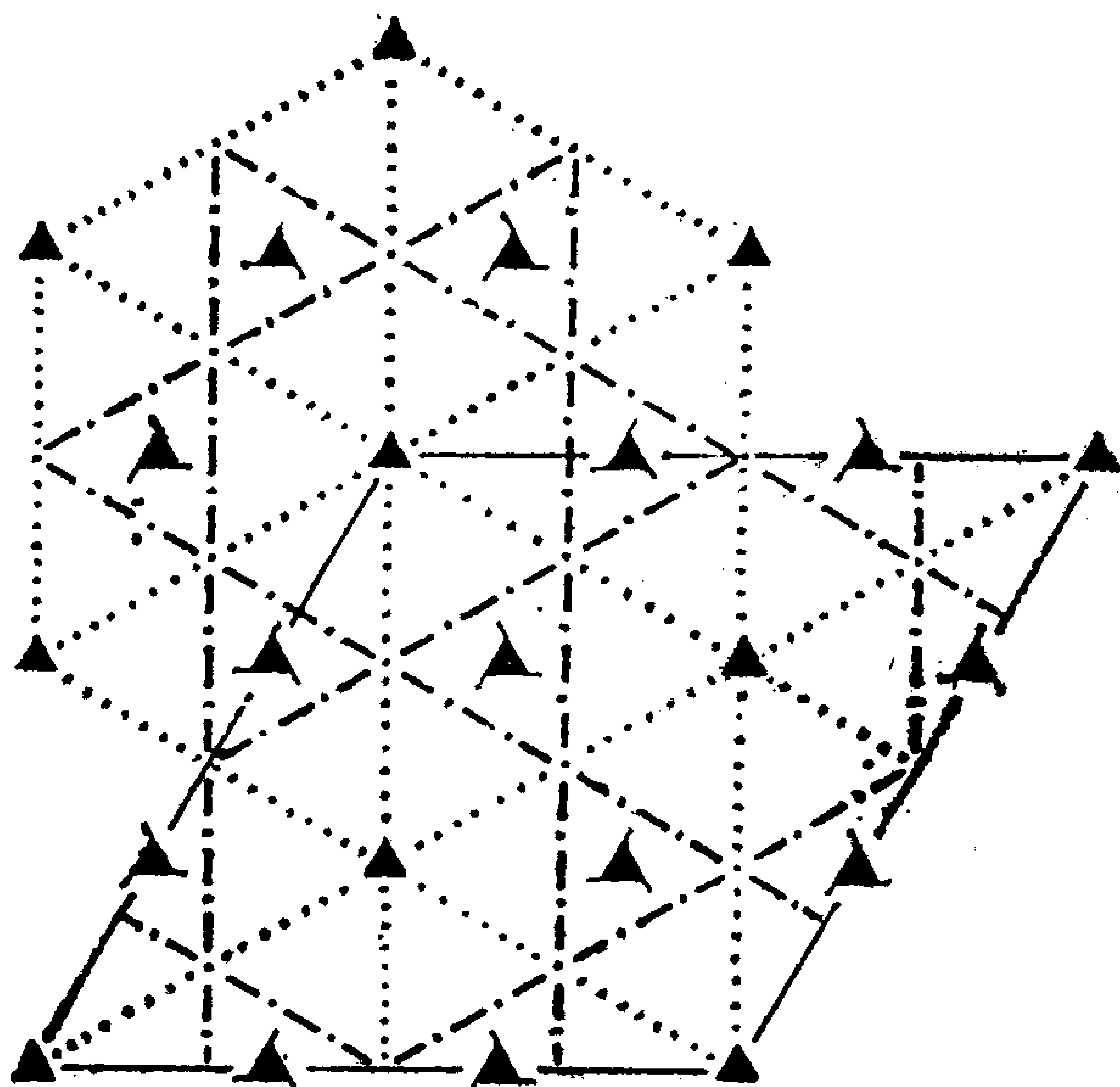


图 6.23　空间群 R3c(C_{3v}^{6}) 俯视图(b)

种空间群的点群是 6 阶的 $3m(C_{3v})$，所以空间群的一般等效点数为 6。不过，在 R 点阵中也可以选取双心的三方晶胞，其体积是菱形晶胞的 3 倍，所以在三方晶胞中，一般等效点数增加为 $6\times3=18$。图 6.23 所示是空间群 $R3c(C_{3v}^{6})$ 的俯视图，图中画出了两种晶胞沿 3 次轴方向的投影。平行四边形的是三方晶胞，其中加心位置是$\left(\frac{2}{3},\ \frac{1}{3},\ \frac{1}{3}\right)$和$\left(\frac{1}{3},\ \frac{2}{3},\ \frac{2}{3}\right)$，六角形的是菱形晶胞，图中全部一般等效点的坐标都是按三方晶胞给出的，在三方晶胞内，可以清楚地看到 18 个一般等效点，表观上看，似乎菱形晶胞中也有 18 个一般等效点，但这不是事实。当我们将各个等效点的坐标变换到菱形坐标系以后，就会看到只有 6 个一般等效点在菱形晶胞之内。

现在，我们来推导空间群 $R3c(C_{3v}^{6})$ 的一般等效点系。将

3次旋转轴放在原点位置，由一般点出发，可导出以下3个等效点

$$(x,y,z),\ (-y,x-y,z),\ (y-x,-x,z).$$

然后，用通过原点的C滑移面对上述3个等效点作用，又可导出3个等效点

$$\left(y-x,y,\frac{1}{2}+z\right),\left(x,x-y,\frac{1}{2}+z\right),\ \left(-y,-x,\frac{1}{2}+z\right).$$

例如，取$\{c(x,2x,z)\}$作用于(x,y,z)，有

$$\{c(x,2x,z)\}\boldsymbol{r}=\{m[100]|\boldsymbol{\tau}(0,0,1/2)\}\boldsymbol{r}$$

$$=\begin{bmatrix}-1 & 1 & 0 & 0\\ 0 & 1 & 0 & 0\\ 0 & 0 & 1 & \frac{1}{2}\\ 0 & 0 & 0 & 1\end{bmatrix}\begin{bmatrix}x\\ y\\ z\\ 1\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}-x+y\\ y\\ \frac{1}{2}+z\\ 1\end{bmatrix}. \tag{6.54}$$

其它依此类推。注意，这里所取的c滑移面其轨迹为$(x,2x,z)$，而它的法线方向为[100]，所以我们将它的反映面表为m[100]。如果用面指数表示，则应为$m(2\bar{1}0)$。

以上6个等效点是原点周围的等效点。再考虑到这种三方晶胞是双心的，有两个加心位置。这些加心位置也是格点，它们周围也应有与原点周围同样排布的等效点。于是最后得到18个等效点。这18个一般等效点可由以下关系写出

$$\left.\begin{matrix}(0,0,0)\\ \left(\frac{1}{3},\frac{2}{3},\frac{2}{3}\right)\\ \left(\frac{2}{3},\frac{1}{3},\frac{1}{3}\right)\end{matrix}\right\}+\left\{\begin{matrix}(x,y,z)\\ (-y,x-y,z)\\ (y-x,-x,z)\\ \left(y-x,y,\frac{1}{2}+z\right)\\ \left(x,x-y,\frac{1}{2}+z\right)\\ \left(-y,-x,\frac{1}{2}+z\right)\end{matrix}\right. . \tag{6.55}$$

现在，我们来证明在菱形晶胞中只有6个一般等效点。为此，需用到第4章中的式（4.13），即

$$\begin{bmatrix} x_r \\ y_r \\ z_r \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 1 \\ -1 & 1 & 1 \\ 0 & -1 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x_h \\ y_h \\ z_h \end{bmatrix}.$$

此处下标 r 代表菱形坐标，h 代表六角坐标。将式（6.55）18个等效点的六角坐标依次代入上式，即可求得它们的菱形坐标。我们发现，只有原点周围的6个等效点在菱形晶胞之内，其余等效点都在菱形晶胞之外。由式（4.13）得

$$\left.\begin{aligned} x_r &= x_h + z_h, \\ y_r &= -x_h + y_h + z_h, \\ z_r &= -y_h + z_h. \end{aligned}\right\} \qquad (6.56)$$

这表明，六角坐标系中的一般点 (x_h, y_h, z_h) 变换到菱形坐标系中为 $(x_h+z_h, -x_h+y_h, +z_h, -y_h+z_h)$，这应取为菱形坐标系中的一般点 (x_r, y_r, z_r)。其它等效点的变换都应当考虑式(6.56)给出的换算关系。现在，把变换矩阵作用于原点附近的另一个点 $(-y, x-y, z)$，有

$$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 1 \\ -1 & 1 & 1 \\ 0 & -1 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} -y_h \\ x_h - y_h \\ z_h \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -y_h + z_h \\ x_h + z_h \\ -x_h + y_h + z_h \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} z_r \\ x_r \\ y_r \end{bmatrix}, \qquad (6.57)$$

这是菱形坐标中的 (z, x, y) 点。如此继续下去，我们导出原点周围6个等效点在菱形坐标系中的坐标为

$$(x,y,z),\ (z,x,y),\ (y,z,x),$$

$$\left(\frac{1}{2}+z, \frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}+x\right),\ \left(\frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}+z, \frac{1}{2}+y\right),$$

$$\left(\frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}+z\right).$$

它们都在菱形晶胞之中。另外12个等效点涉及三方晶胞的加

心，它们经变换之后，都在菱形晶胞之外。例如，我们对点 $\left(\frac{1}{3}+x_h, \frac{2}{3}+y_h, \frac{2}{3}+z_h\right)$进行变换，得

$$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 1 \\ -1 & 1 & 1 \\ 0 & -1 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \frac{1}{3}+x_h \\ \frac{2}{3}+y_h \\ \frac{2}{3}+z_h \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1+x_h+z \\ 1-x_h+y_h+z_h \\ -y_h+z_h \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1+x_r \\ 1+y_r \\ z_r \end{bmatrix} \tag{6.58}$$

这是与 (x_r, y_r, z_r) 具有平移对称关系的位于菱形晶胞之外的等效点。其它可以仿此验证。

六方晶系空间群与三方晶系空间群相当类似，我们不再举例讨论。六方晶系有 7 种点群，它们是$6, \bar{6}, 6/m, 622, 6mm, \bar{6}m2$，和$6/mmm$。有一种布喇菲点阵 P。由此导出 27 种空间群。

6.10 立方晶系空间群

立方晶系有 5 种点群 $23, m3, 432, \bar{4}3m, m3m$ 和 3 种布喇菲点阵P，I，F。它们的组合以及考虑到非点式对称要素的影响，共计导出 36 种立方空间群。这些结果都已列在附录 H 中。

立方晶系空间群由于它的高对称性，以致它的图示十分繁杂。立方空间群的对称操作和一般等效点都相当多，要在一张俯视图上绘出全部对称要素的分布和一般等效点的位置是相当困难的。我们知道，立方点群的阶比较高，$23(T)$ 群为 12 阶，$m3(T_h)$，$\bar{4}3m(T_d)$和 $432(O)$群为 24 阶，$m3m(O_h)$群为 48 阶，从而对应于每个格点就有 12，24 或 48 个一般等效点。再考虑点阵的有心化，比如全面心，一般等效点数可以多达 192 个。如此多的分布于三维晶胞的点，要在平面的投影图上给出它们的全部位置实在太繁琐而且太难于表示清楚。因此，一般情况下在《国际

表》中只绘制立方空间群的部分俯视图。事实上，对称性愈高的东西，其结构常常愈为简单。初看起来，全面心立方空间群有 196 个一般等效点，而每个等效点又可以代表由 n 个原子组成的原子团，那么，每个晶胞中就可能有 $196n$ 个原子，这是一个相当庞大的数目。但实际上，情况并不是如此复杂。在所研究的大多数立方晶系的晶体中，通常情况下原子并不是占据一般位置，而是占据某种特殊位置，构成特殊等效点系。我们在第 5 章中曾就二维情况讨论过这种特殊等效点系，并用乌科夫符号来代表这种特殊位置。二维情况下讨论过的关于特殊等效点系的概念，也适用于三维情况。在下一章，我们讨论一些晶体的典型结构时，将具体看到特殊等效点系的重要性。

因此，关于立方晶系空间群，我们将在下一章结合典型结构来讨论。

6.11 习　　题

1）设有 d 滑移面垂直于 $\boldsymbol{c}$ 轴，位于原点上方 $c/8$ 高度，试用矩阵方法求其对（0，0，0）点进行 1 次，2 次、3 次、4 次操作的结果。

2）设有 4_2 轴平行 $\boldsymbol{c}$ 轴并通过原点，试用矩阵方法求其对 (x, y, z) 点进行 1 次、2 次、3 次、4 次操作的结果。

3）设有不通过原点的螺旋轴 $\{R|\boldsymbol{\tau}\}$，从原点到螺旋轴的矢距为 $\boldsymbol{d}$，证明它对 $\boldsymbol{r}$ 点的操作可表为 $\{R|\boldsymbol{\tau}\}\boldsymbol{r}=\{R|\boldsymbol{\tau}_0\}\boldsymbol{r}+\{R|\boldsymbol{d}\}(-\boldsymbol{d})$，此处 $\{R|\boldsymbol{\tau}_0\}$ 为通过原点的螺旋轴。

4）试写出以下空间群的点群，指出它所属晶系及惯用晶胞中一般等效点数：$P2/c$，Ccc_2，$I4_1md$，$I2_13$，$F\bar{4}3m$，$Fd3m$，$Fm3m$。

5）参阅图 6.4 空间群 $Pmm2$ 图示。（1）由一般点 (x, y, z) 出发，写出其它等效点的坐标；（2）用矩阵运算方法，导出位于

晶胞边心的 2 次轴和不通过格点的对称面。

6）试作出空间群 $Cmm2$ 的图示，包括一般等效点系和对称要素配置（注意新产生的滑移面）。

7）试求联系等效点的对称操作和对称要素的轨迹。（1）(x,y,z) 和 $\left(x,\frac{1}{2}-z,\ y\right)$；（2）$(x,y,z)$ 和 $\left(\frac{1}{2}-y,x-\frac{1}{4},z+\frac{1}{4}\right)$。

8）单斜晶系空间群 $B2(C_2^3)$ 在第二种定向中为 $C2(C_2^3)$，试作出 $C2(C_2^3)$ 沿 c 方向的俯视图。

9）求下列对称操作作用于 (x,y,z) 点的结果。（1）先受 $C(010)\left(x,\frac{1}{4},\ z\right)$ 作用，随后受 $2_1[010]\left(0,y,\frac{1}{4}\right)$ 作用；（2）先受 $n(010)(x,0,z)$ 作用，随后受 $4_2\ [001]\left(\frac{1}{4},0,z\right)$ 作用。如果将两种连续操作的次序反过来，结果又如何？

10）作出 $Cbc2_1$ 和 $Pbam$ 的俯视图。

11）参考图 6.18，用等效点之间关系和对称要素连乘两种方法导出 $\left(\frac{1}{2},0,z\right)$ 处的 2 次轴和 $(x,1-x,z)$ 处的 n 滑移面。

12）对空间群 $P4nc(C_{4v}^6)$，由基本对称要素导出一般等效点系各点坐标，并由等效点之间关系导出其它非基本对称要素，作出俯视图（注意其中有分数平移 $(\boldsymbol{a}+\boldsymbol{b}+\boldsymbol{c})/2$ 的 n 滑移）。

13）导出下列几种空间群的一般等效点系及非基本对称要素，作出俯视图：$P3m1(C_{3v}^1)$，$R\bar{3}(C_{3i}^2)$，$P6_1(C_6^2)$，

7 典型晶体结构

7.1 晶体结构和空间群

在前面几章中，我们系统讨论了与晶体结构密切相关的对称性质，很多晶体的结构和对称性质都已很清楚了。并且积累了大量的可以为人们利用的资料。通常情况下，我们所遇到的问题是如何利用这些已有的资料。面对具体的晶体材料，我们可能提出的问题多方面的，比如，晶体中各种不同原子的位置如何？同种原子如何相互联系？等同原子的数目有多少？表现出何种对称性？与空间群有什么关系？空间群对晶体的宏观性质有什么制约作用？如何识别某个具体晶体的空间群？等等。

要回答这些问题，多数情况下只涉及简单的几何学，但有些情况下，比如为了研究晶体的电子态和晶格振动性质，则不可避免地还需要群论的进一步知识。但是，无论如何，弄清楚晶体的几何结构是首要的问题，这是了解晶体各方面性质的基础。

前已指出，晶体结构由点阵加基元构成。点阵描述的是平移对称性，基元则是具体的物理实体。每个基元中可能包含一个原子，也可能包含多种原子，但它总起来对应于一个阵点，而基元中原子的分布则必须服从空间群对称性的制约。这正是人们在研究特定晶体结构时首先需要了解其空间群的原因。

用 X 射线衍射方法测定晶体的晶系和晶胞构形，是常用的有效方法之一。但这种方法用来测定点群和空间群则常常比较困难，例如，我们曾指出，X 射线衍射图形中常被加进去一个反演中心，以致 32 种点群只能表现为 11 种劳厄群。因此，为了区分

中心对称点群和非中心对称点群，就不得不借助于其它性质的考查，比如对热电性或压电性等物理性质的考查，可以探明它是否有反演中心。不过，在晶体结构分析工作中，X 射线衍射方法毕竟是最常用的方法。通常，通过衍射斑点的分布和强度的研究，在点阵的有心化和是否存在非点式对称要素等方面将能获得有用的信息，这对于晶体空间群的测定是很有用的。

一旦知道了晶体具有什么样的空间群对称性，根据晶体的化学成分，我们常常可以推测其中原子的可能分布位置。首先，由晶体的密度 ρ 和晶胞体积 V 可以计算出每个晶胞中含有多少个化学式单位（即分子）n

$$n=\rho NV/M.$$

此处 N 为阿伏伽德罗常数，M 为分子量。由此，我们知道了每个晶胞中含有各种原子的数目。然后，根据空间群提供的等效位置知识推测各种原子的可能分布位置。同种原子必须分布在某一个或某几个等效点系的全部位置上，这是空间群对称性的要求。也就是说，同种原子的数目等于它所占有的某一个或某几个等效点系的位置数。由此，我们可以设想晶胞中各种原子分布的可能模型。当然，最后还必须由 X 射线衍射以及其它实验结果来检验究竟哪一种分布模型是符合实际的。

现在，大多数晶体结构的测定，至少是那些晶胞中原子数目相当少，比如少于 100 个原子的晶体结构的测定，已不再是困难问题了。已经测定的许多晶体结构资料，可以从有关文献中找到。

为了解晶体结构资料通常是如何给出的，这里举个一例子：

矿物石灰石（$CaCO_3$）

$R\bar{3}c(D_{3d}^6)$　每个三方双心晶胞 6 化学式单位

Ca　在 $6b$ 位置：0，0，0

C　在 $6a$ 位置：0，0，$\frac{1}{4}$

O　在 18e 位置： x， 0， $\frac{1}{4}$，（$x=0.257$）

此处 a， b， e 为特殊等效点系的乌科夫符号。这里给出的资料已足够使我们画出晶体结构图形。虽然石灰石每个晶胞中有30个原子，但只要给出 3 个基本位置就可以了，其余27个原子的位置则由空间群对称性就可以确定。这一事实说明，空间群对称性使原本十分复杂的事物描述起来竟如此简练。

7.2 《晶体学国际表》资料

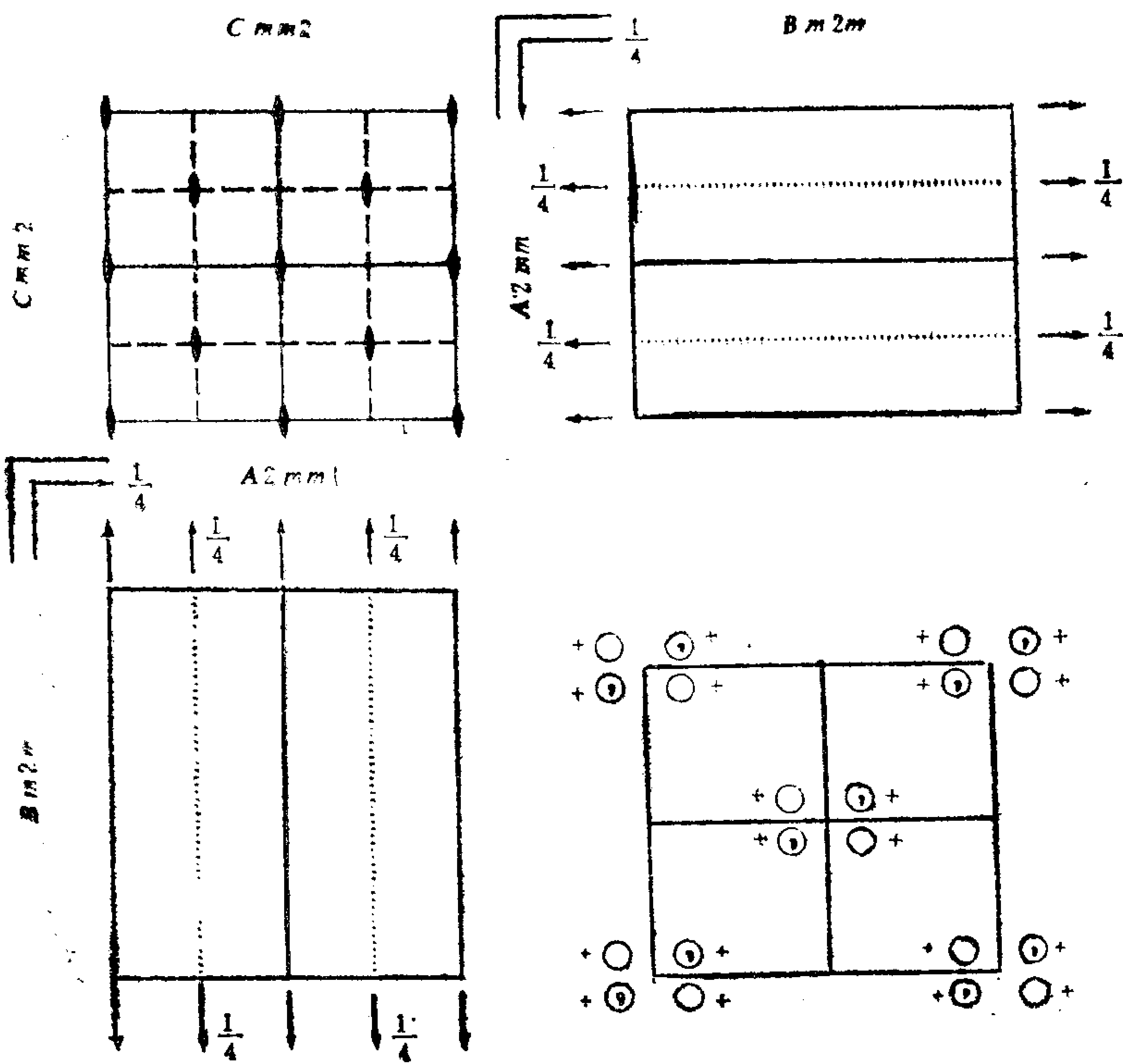
晶体空间群的大量资料都汇编在由晶体学国际协会出版的"International Tables for Crystallography" A（《晶体学国际表》第 A 卷）中。这本书最早出版于 1952 年，当时的书名是"International Tables for X-Ray Crystallography"，I（《X 射线晶体学国际表》第 1 卷），以后三次（1959，1962，1974）修订再版。最新的版本出版于 1983 年。

为了解《国际表》给了哪些有用的资料，我们选出其中两页做一个介绍。图 7.1 是第 35 号空间群 $Cmm2(C_{2v}^{11})$ 的资料，在第 1 部分，编序①和②是标题符号，在①中依次为简短国际符号、熊夫利符号、点群和晶系，在②中依次为空间群序号、完全的国际符号和帕特孙对称性；编序③是空间群图示，包括几个方向的对称要素正投影图和一个一般等效点系分布图；编序④标明原点的位置对称性；编序⑤给出一个非对称单元；编序 6 给出空间群的基本对称操作，圆括弧内是对称操作序号，其后是对称要素符号及其轨迹，由初始的一般点出发，在这些对称操作作用下可以找到一般等效点系中的所有点。在第 2 部分，编序①是标题符号的继续；编序②是母操作，其中圆括弧表示的是前一页编序⑥中的对称操作序号，t 是平移操作；编序③是晶胞中一般点和特

1 ①$Cmm2$ C_{2v}^{11} $mm2$ 正交晶系

②No. 35 $Cmm2$ 帕特孙对称性 $Cmmm$

③



④原点在 $mm2$ 位置

⑤非对称单元 $0\leqslant x\leqslant\frac{1}{4}$; $0\leqslant y\leqslant\frac{1}{2}$; $0\leqslant z\leqslant 1$

⑥对称操作

对于 (0,0,0)＋点系

(1) 1　　(2) 2　$0,0,z$

(3) m　$x,0,z$　(4) m　$0,y,z$

对于$\left(\frac{1}{2},\ \frac{1}{2},\ 0\right)$+点系

（1） $t\left(\frac{1}{2},\ \frac{1}{2},\ 0\right)$ （2） 2 $\frac{1}{4},\ \frac{1}{4},\ z$

（3） a $x,\ \frac{1}{4},\ z$ （4） b $\frac{1}{4},\ y,\ z$

2 ①续 No. 35 $Cmm2$

②母操作（1）；$t(1,0,0)$；$t(0,1,0)$；$t(0,0,1)$；

$t\left(\frac{1}{2},\ \frac{1}{2},\ 0\right)$；（2）；（3）

③乌科夫位置

位置个数，乌科夫符号，位置对称性			坐标		反射条件
			$(0,0,0)+$ $\left(\frac{1}{2},\frac{1}{2},0\right)+$		一般位置：
8	f	1	(1) x,y,z		hkl：$h+k=2n$
			(2) $\bar{x},\bar{y},z$		$0kl$：$k=2n$
			(3) $x,\bar{y},z$		$h0l$：$h=2n$
			(4) $\bar{x},y,z$		$hk0$：$h+k=2n$
					$h00$：$h=2n$
					$0k0$：$k=2n$
					特殊位置：同上，并附加以下条件
4	e	m	$0,y,z$	$0,\bar{y},z$	无附加条件
4	d	m	$x,0,z$	$\bar{x},0,z$	无附加条件
4	c	2	$\frac{1}{4},\frac{1}{4},z$	$\frac{1}{4},\frac{1}{4},z$	hkl：$h=2n$
2	b	$mm2$	$0,\frac{1}{2},z$		无附加条件
2	a	$mm2$	$0,0,z$		无附加条件

④特定投影的对称性

沿 [001] $c2mm$ 沿 [100] $p1m1$ 沿 [010] $p11m$

$\boldsymbol{a}'=\boldsymbol{a}$ $\boldsymbol{b}'=\boldsymbol{b}$ $\boldsymbol{a}'=\frac{1}{2}\boldsymbol{b}$ $\boldsymbol{b}'=\boldsymbol{c}$ $\boldsymbol{a}'=\boldsymbol{c}$ $\boldsymbol{b}'=\frac{1}{2}\boldsymbol{a}$

原点在 $0,0,z$ 原点在 $x,0,0$ 原点在 $0,y,0$

⑤最大非同形子群

I [2]$C112(P2)$ (1;2)+

[2]$C1m1(Cm)$ (1;3)+

[2]$Cm11(Cm)$ (1;4)+

IIa [2]$Pmm2$ 1;2;3;4

[2]$Pba2$ $1;2;(3;4)+\left(\frac{1}{2},\ \frac{1}{2},\ 0\right)$

[2]$Pbm2(Pma2)$ $1;3;(2;4)+\left(\frac{1}{2},\ \frac{1}{2},\ 0\right)$

[2]$Pma2$ $1;4;(2;3)+\left(\frac{1}{2},\ \frac{1}{2},\ 0\right)$

IIb [2]$Ccc2(\boldsymbol{c}'=2\boldsymbol{c})$;[2]$Cmc2_1(\boldsymbol{c}'=2\boldsymbol{c})$;

[2]$Ccm2_1(\boldsymbol{c}'=2\boldsymbol{c})(Cmc2_1)$;

[2]$Imm2(\boldsymbol{c}'=2\boldsymbol{c})$;[2]$Iba2(\boldsymbol{c}'=2\boldsymbol{c})$;

[2]$Ibm2(\boldsymbol{c}'=2\boldsymbol{c})(Ima2)$;[2]$Ima2(\boldsymbol{c}'=2\boldsymbol{c})$

⑥最低指数的最大同形子群

IIc [3]$Cmm2(\boldsymbol{a}'=3\boldsymbol{a}$ or $\boldsymbol{b}'=3\boldsymbol{b})$;

[2]$Cmm2(\boldsymbol{c}'=2\boldsymbol{c})$

⑦最小非形超群

I [2]$Cmmm$;[2]$Cmma$; [2]$P4mm$;[2]$P4bm$;

[2]$P4_2cm$; [2]$P4_2nm$;[2]$P\bar{4}2m$;[2]$P\bar{4}2_1m$;

[3]$P6mm$

II [2]$Fmm2$;[2]$Pmm2(2\boldsymbol{a}'=\boldsymbol{a},\ 2\boldsymbol{b}'=\boldsymbol{b})$

图 7.1 No.35 Cmm2(C_{2v}^{11})资料

殊点的位置对称性，其中给出了各种位置的等效点数、乌科夫符

号、位置对称性、等效点坐标和反射条件；编序④给出特定投影的对称性；编序⑤和⑥是子群的资料；编序⑦是超群的资料。

对于《国际表》给出的这些资料，我们作以下简要说明。

在标题符号中，空间群序号给我们带来查阅的方便。这种序号从三斜晶系的第1号空间群 $P1(C_1)$ 开始，编到立方晶系的第230号空间群 $Ia3d(O_h^{10})$ 为止。在讨论晶体对称性时，如果同时指明其空间群序号，我们就可以根据序号迅速地从《国际表》中找出所需要的几页。

简略的国际符号是常用的，因为它简洁地描述了空间群，由它就可以找出全部对称操作，绘出空间群图示。至于完全的国际符号，它的意义在于所给出的是特征方向上的全部对称要素。对于现在这个例子，简略的和完全的国际符号相同，而对于另外一些空间群，二者可能不相同。一般说来，知道简略的国际符号就足够导出全部对称要素和对称操作了，因此，在讨论问题中通常不采用完全的国际符号。

空间群符号主要的有国际符号和熊夫利符号两种，它们各有优缺点。国际符号能提供较多的资料，但它与坐标轴选取有关；熊夫利符号不随坐标轴的变化而变，但它能告诉我们空间群的点群是什么。

帕特孙对称性是指的帕特孙函数所具有的对称性。帕特孙函数定义

$$P(x,y,z)=\frac{1}{V}\sum_h \sum_k \sum_l |F(hkl)|^2 \cdot \cos 2\pi(hx+ky+lz), \tag{7.1}$$

式中 $F(hkl)$ 为 (hkl) 反射的结构因子。帕特孙函数对于平面群有7种，对于空间群有24种，它所描述的是结构的对偶相关函数，在结构分析中有重要应用。

空间群的图示是非常有用的资料。在前一章中，我们曾举出一些空间群图示的例子，不过要指出，那些图示都是沿 $\boldsymbol{c}$ 方向的

正投影，取自过去出版的《国际表》，而在1983年的新版中，给出的是几个方向的投影，它们的坐标如图 7.2 所示。看了这些投影图，很容易想象出对称要素的空间分布。

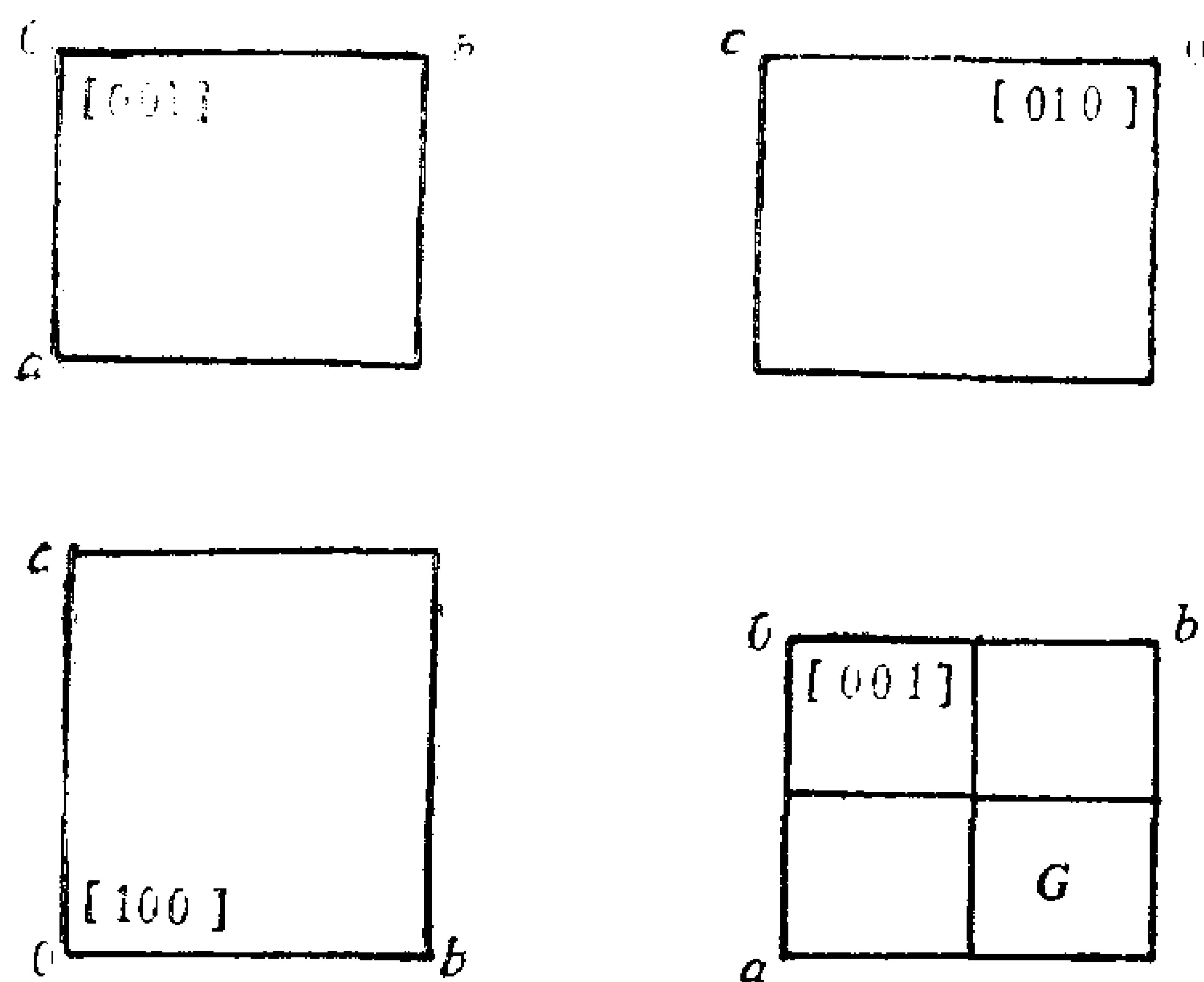


图 7.2 空间群图示的投影取向

原点通常取在反演中心或高对称位置上。许多情况下，这两点是一致的，但在有些空间群中，反演中心位置并不是高对称位置，于是《国际表》中就给出两套资料。如果没有反演中心，也没有高于 1 的位置对称性，原点就取在螺旋轴上或滑移面上，或者几个对称要素的交点上，例如 No。29 $Pca2_1(C_{2v}^5)$ 等。在有些含有 3 个不相交的 2_1 轴的空间群中，原点的取法是使 3 个 2_1 轴对称地围绕着原点，例如 No。19，$P2_12_12_1(D_2^4)$ 等。

非对称单元是晶胞的一部分，在空间群所有对称操作的作用下，结果将填满整个空间。实际上，非对称单元是对应于空间群等效点系中一个等效点的小空间，所有对称面和对称轴只能在它的边界面上和边棱上。从数学意义上说，这是构成空间群的最基本的“畴”。

基本对称操作的含意已在前面介绍过，这里不再重复。需要指出的是，基本对称操作的个数应该等于晶胞中一般等效点系的点数。

母操作是由它们可以导出空间群全部对称操作的最少的几个对称操作，其中包括几个平移操作和一部分基本对称操作。

乌科夫位置的有关资料是空间群中又一组非常有用的资料。在平面群一章中，我们曾经详细地讨论过乌科夫位置，那里讨论过的原则完全可以推广到三维空间群。

特定投影的对称性实际给出的是相关的平面群对称群。

最后，关于子群和超群的资料，涉及较多的群论知识，这里不细述。但要指出，在母群与子群的关系中，超群就是相对于子群的母群。此外，资料中方括弧的数字是子群链中的指数。

以上是关于《国际表》资料的简要说明。在这些资料中，最重要的是空间群图示资料和乌科夫位置资料。关于图示资料，我们在前一章中已经举过不少例子，而乌科夫位置也已在第 5 章中对二维平面群情况做过介绍。不过，推广到三维空间群，这里再强调一下关于乌科夫符号的含意。

乌科夫符号是晶胞中一些特定位置的符号，按其位置对称性从高到低用字母 a， b，…，表示。具有同一个乌科夫符号的位置，属于同一个等效点系，所以乌科夫符号也是等效点系的符号。同乌科夫符号在一起的数字，就是它所代表的等效点系的点数，也就是由空间群对称性联系起来的对称相关位置数。我们在前面曾指出，空间群一般等效点数等于空间群点群的阶乘布喇菲晶胞格点数。代表这种一般等效位置的乌科夫符号是按字母排列的最后一个字母，例如在图 7.1 中是“f”。除此以外，其它乌科夫符号所代表的都是有一定点对称性的位置，这是晶胞中的一些特殊位置。如同在第 5 章中所指出的，对于每一个乌科夫符号所代表的位置，其位置点群的阶乘以此种位置的等效位置数，等于一般等效点系的点数。在图 7.1 中，我们看到确实如此。

这里需要说明，所谓位置对称性就是从这一特定位置来看晶体的点对称性，或者说，是以这一特定位置为不动点时的点对称性。由此得到的一组对称操作构成点群，而且是32种晶体学点群

之一. 在点式空间群中，位置对称性最高的位置所具有的点群，就是空间群的点群. 例如在图 7.1 中，乌科夫符号为 a 和 b 的位置都是点群为 $mm2$ 的位置. 但在非点式空间群中，由于所考虑的位置取为不动点，排除了对称操作中的平移部分，所以，即使位置对称性最高的位置，其点对称性也低于空间群的点群.

由乌科夫符号代表的各个位置的坐标紧随其后列出. 这里，通常是按 P 晶胞列出的. 如果是有心晶胞，则在其上注明需要加上加心点的坐标. 例如，图 7.1 的晶胞是底心的，在位置坐标上方就注明 "$(0,0,0)+\left(\frac{1}{2},\frac{1}{2},0\right)+$" 字样，表明这下面列出的坐标，除它们本身之外，还需要增加一组由它们分别加上 $\left(\frac{1}{2},\frac{1}{2},0\right)$ 的坐标.

为了更好地掌握和运用空间群知识，我们还需要说明几点.

第一是如何鉴别点式空间群和非点式空间群的问题. 在空间群的国际符号中，已经包含有辨别点式和非点式空间群的信息. 如果国际符号中有标明的非点式对称要素，那么它就是非点式空间群，否则就是点式空间群. 此外，还有另一种鉴别方法，即，点式空间群在晶胞中至少有一个位置具有与空间群点群相同的位置对称性，例如图 7.1，a 和 b 位置对称性都是 $mm2$，与空间群点群相同，所以 $Cmm2$ 是点式空间群.

第二是要提醒读者注意坐标轴的不同定向对空间群符号的影响. 在《国际表》中，通常给出的国际符号是标准的简略符号. 不过，人们也偶尔采用其它选取坐标轴的方法，于是，对于一定的空间群，其国际符号就会随之而变. 但是，空间群的熊夫利符号是不随坐标轴的改变而改变的. 因此，将熊夫利符号和国际符号并用，就可以避免由于不同定向而带来的混乱.

单斜晶系空间群的不同定向，我们在前面已讨论过. 其中，第一种定向是以 $\boldsymbol{c}$ 轴为 2 次轴方向，第二种定向是以 $\boldsymbol{b}$ 轴为 2 次

轴方向，于是，空间群国际符号随之有所变化。例如，空间群 C_{2h}^5 的国际符号，如按第一种定向为 $P2_1/b$，而按第二种定向为 $P2_1/c$。

正交晶系的情况稍为复杂些，因为 $\boldsymbol{a},\boldsymbol{b},\boldsymbol{c}$ 轴可以互换。例如，空间群 C_{2v}^{17} 的国际符号，由于取轴的方法不同，可以写成 $Aba2$，$B2cb$，$Cc2a$，$Ac2a$，$Bba2$，$C2cb$ 等好几种。对于不熟悉的人，可能会认为它们不是同一种空间群。但是，只要仔细想一想，这些都是点群为 $mm2$ 的底心布喇菲点阵，在垂直于 2 次轴的两个方向都有轴滑移的正交晶系空间群。

四方晶系空间群，除了标准的选轴方法之外，有时也选 $\boldsymbol{a}+\boldsymbol{b}$，$\boldsymbol{b}-\boldsymbol{a}$，$\boldsymbol{c}$ 为轴，于是 P 晶胞变为 C 晶胞，I 晶胞变为 F 晶胞，且晶胞体积增大一倍。关于这方面的问题，我们在前一章也已经举例讨论过。

总之，空间群国际符号的这些变化，只要细心分析一下，总是能弄清楚的。如果同熊夫利符号并用，那就更不会引起混乱了。

第三个要说明的问题是，对于具有某种空间群的一种具体晶体，其中原子并没有必要占有所有的各种乌科夫符号位置。它可能占有某几种乌科夫位置而不占有其它乌科夫位置。但是，如果在某个位置上有某种原子，那么，由这一个乌科夫符号代表的全部位置上都必须填有同种原子。例如，在 $Cmm2(C_{2v}^{11})$ 中的 c 位置上如果有一个氧原子，那么就一定有 4 个氧原子分布在 c 所代表的 4 个位置上，这就是我们称它为 $4c$ 位置的原因。对于含有可调节参量的乌科夫位置，如 $Cmm2(C_{2v}^{11})$ 中的 $4c$ 位置有一个可调节参量 z，可能会出现这样的情况：4 个同种原子处于 $4c$ 位置，4 个另一种原子也处于 $4c$ 位置，但它们坐标不同。事实上，可能有好几组原子处于同一种乌科夫符号位置。当然，这需要在它的坐标中有可调节参量才行。

在附录 I 中，我们从《国际表》中选录了若干空间群的乌科夫位置资料而略去了其它资料。

7.3 球堆积模型

在着手介绍具体的典型晶体结构之前，我们还要介绍一下关于晶体结构的球堆积模型。

对于很多晶体，其中原子或离子往往可以视为有一定作用范围的球体，因此，它们的结合可以视为球体的堆积。从这种观点出发来讨论一些晶体的结构，就称为球堆积模型。从物理上说，晶体中粒子的相互结合应遵循内能最小原则，反映在球堆积模型上．就是球的最密堆积，称为密堆原则。于是，我们可以从几何角度研究各种大小的球体作最密堆积的情况，从而了解一些晶体的结构类型。

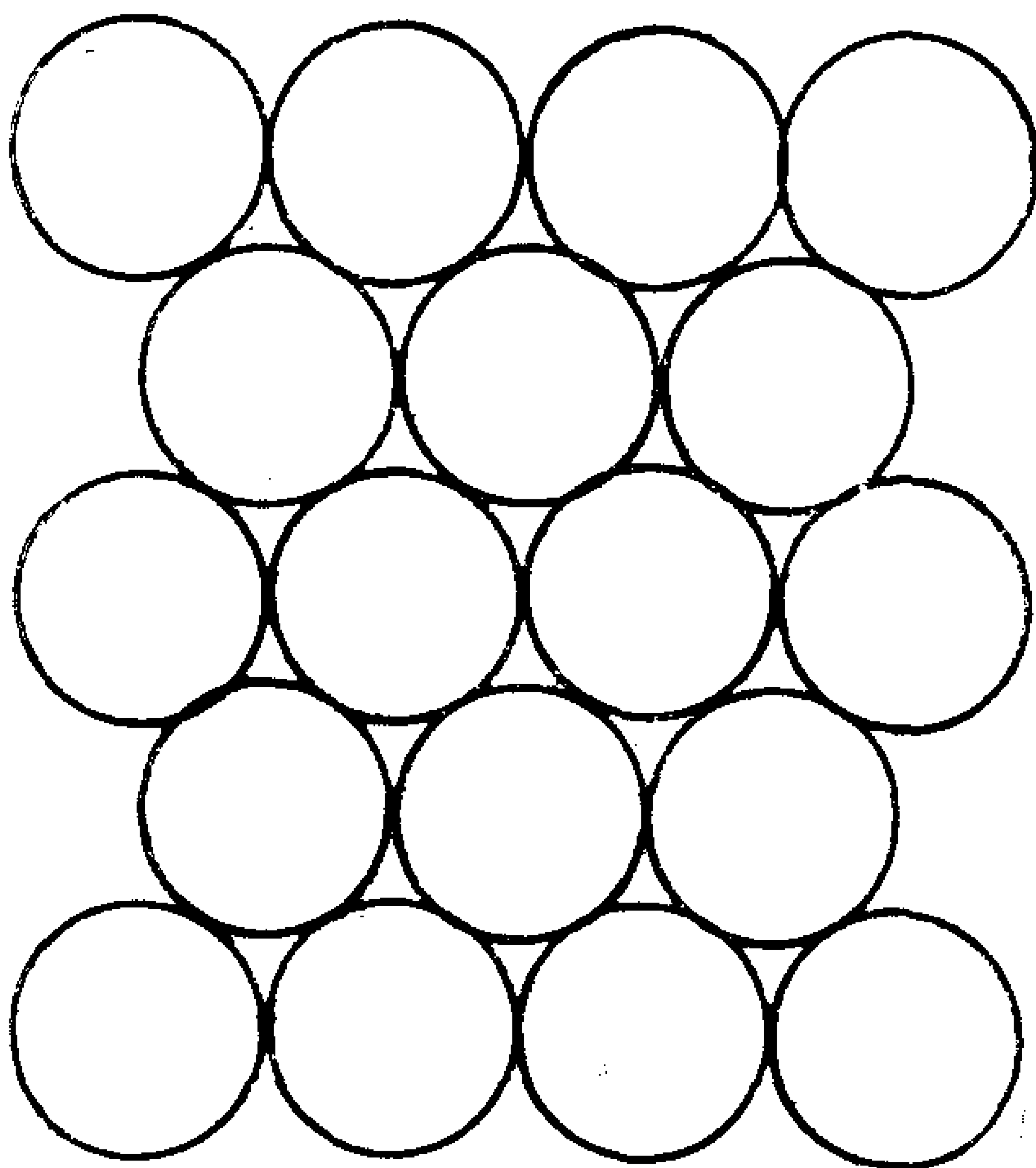


图 7.3　等径球的平面最密排列

球体的最密堆积可分为等径球的堆积和不等径球的堆积两种。如果晶体是由同一种粒子组成的，如 Cu，Ag，Au，Pt 等单质的晶体，则可视为等径球的堆积；如果晶体是由不同的粒子组成的，如NaCl，MgO 等，则可视为不等径球的堆积。

等径球在一条直线上作最密排列时，必然是互相接触，联成一条念珠状的长链。在一个平面内作最密堆积时，必然是如图7.3的方式，每个球与6个相邻的球接触，而每3个相接触的球之间有一个三角形空隙。

在这一最密堆积层上放上第二层球，即形成球体在空间的最密堆积。第二层球的位置必然是在第一层球的三角形空隙之上，因为只有如此，和它接触的球才最多，如图7.4所示。

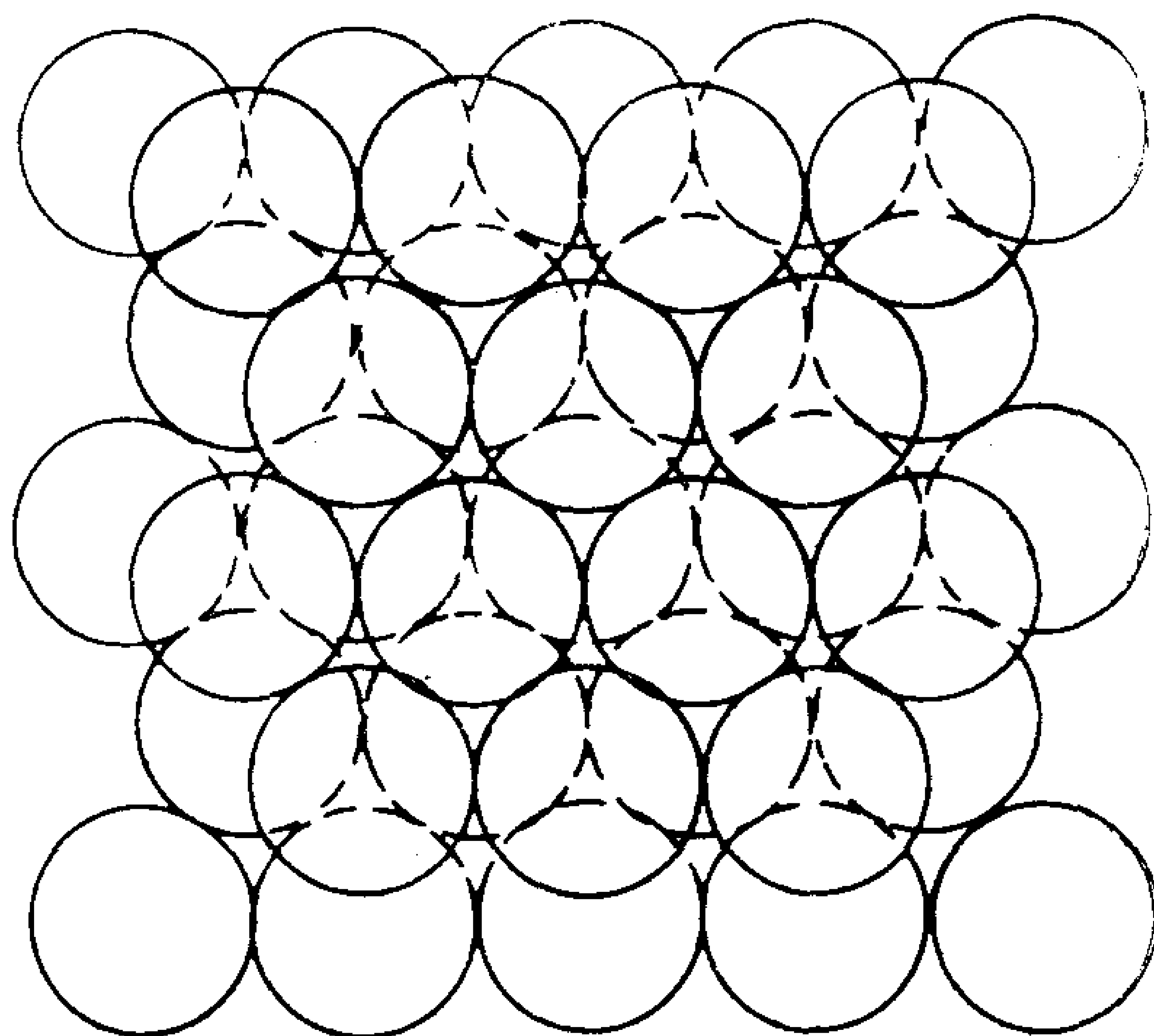


图 7.4　两层等径球的最密堆积

再继续堆积第三层时，将出现两种情况。一种是第三层球与第一层球的位置重复，而后第四层球又与第二层的位置重复，如此继续下去，如图7.5所示，这种结构称为二层重复结构，记为$ABAB\cdots$，因为这种结构是属于六方结构，所以通称为六方密积结构。另一种是第三层球的位置与前面球的位置都不重复，而是在它们的连续空隙上，形成一个新的堆积层C，而后第四层与第一层重复，如此继续下去，这种结构称为三层重复结构，记为$ABCABC\cdots$。因为这种结构属于面心立方结构，所以又称为立方密积结构，如图7.6所示。这是常见的两种最密堆积方式。

此外，也还有多层密堆积方式。

等径球作最密堆积时，其中有两种空隙：一种是由四个球围成的空隙，称为四面体空隙，如图 7.7 所示；另一种是由六个球围成的空隙，称为八面体空隙，如图 7.8 所示。

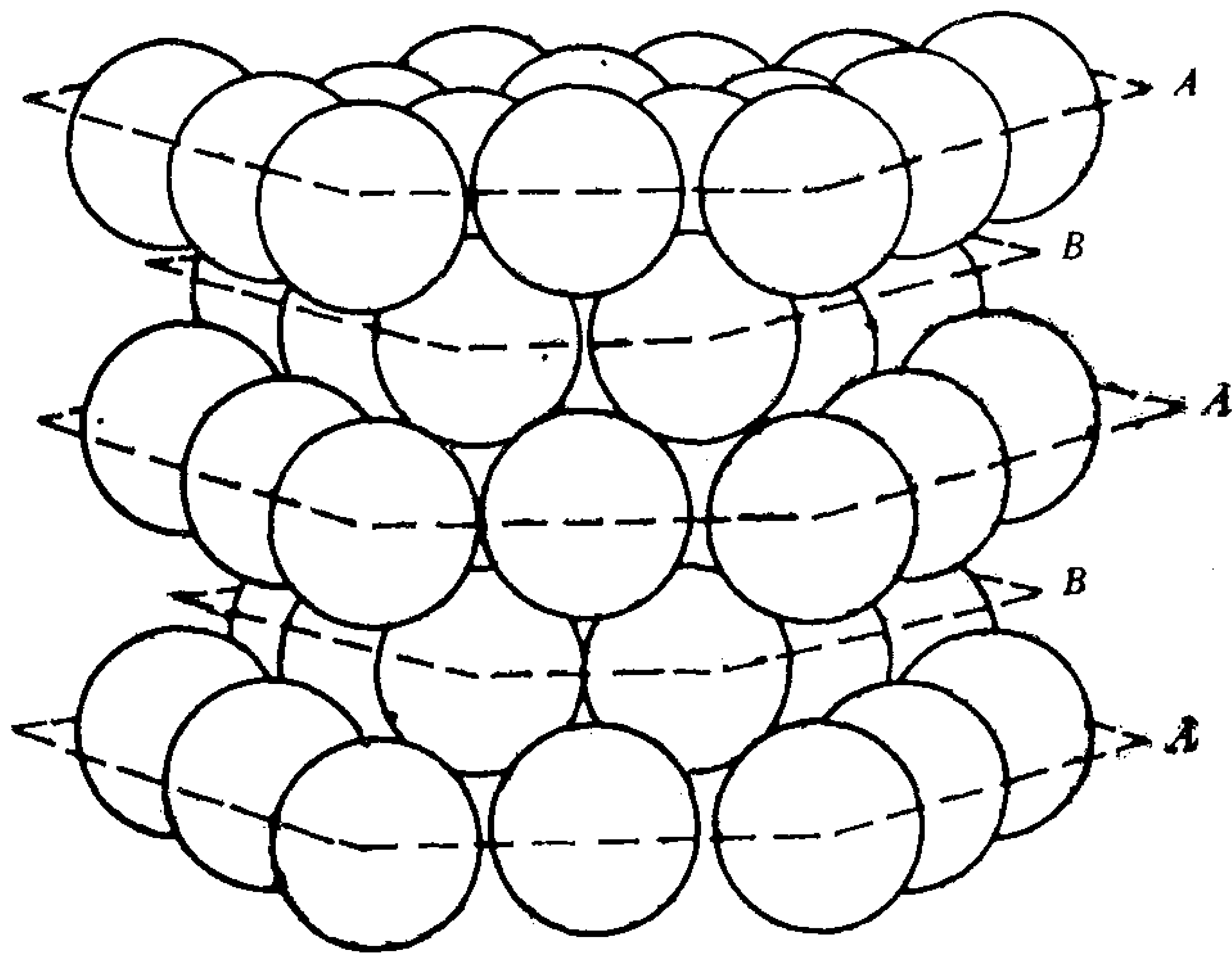


图 7.5 等径球的二层重复结构

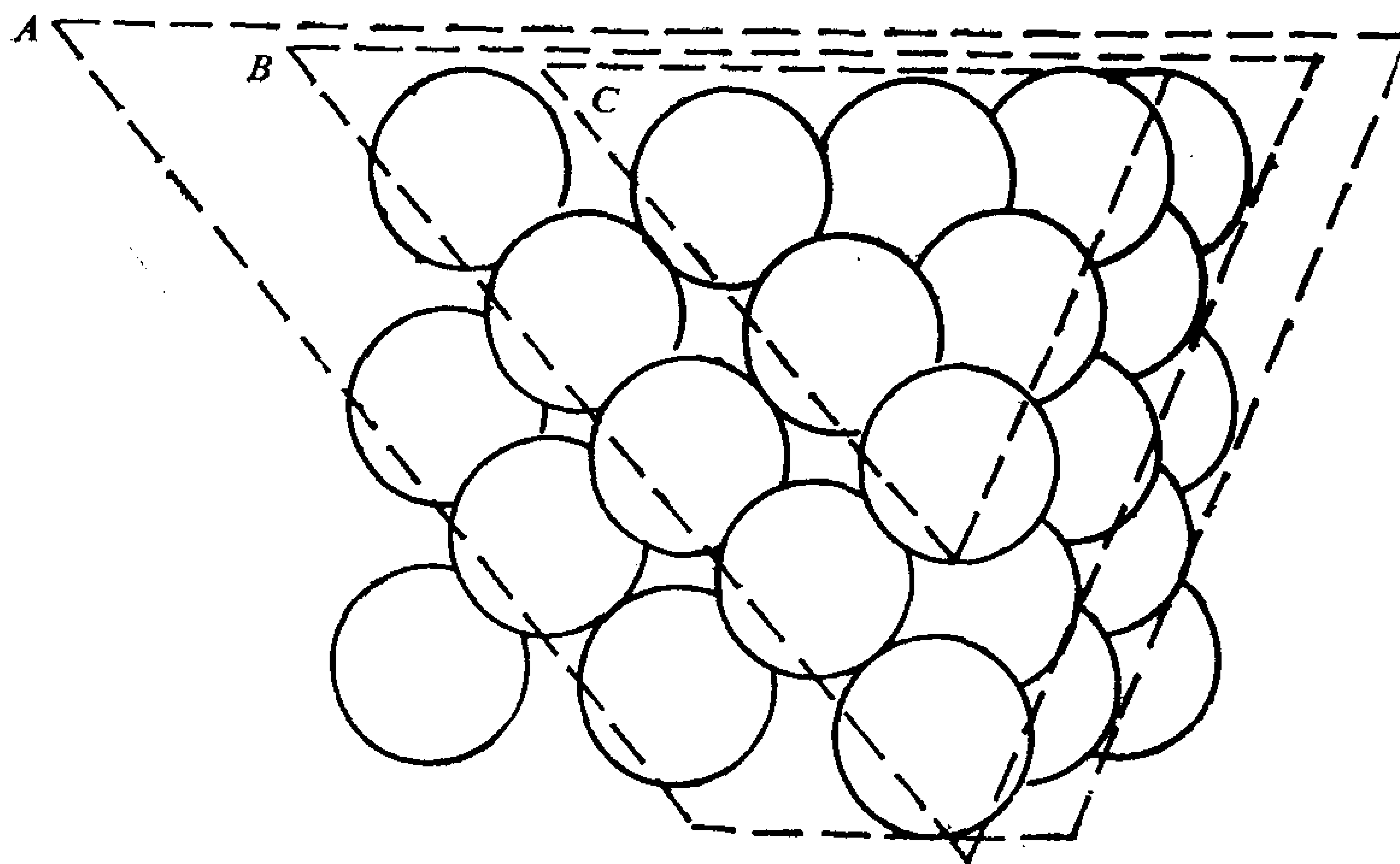


图 7.6 等径球的三层重复结构

对于非等径球的堆积，由于球体有大有小，可以看成是较大的球按等径球最密堆积方式堆积，而较小的球填在密堆积结构的八面体空隙或四面体空隙中。

球堆积模型用来讨论某些具体的晶体结构图象是很有用的。事实上，大多数金属、离子晶体和惰性元素晶体都可以看成是球的密堆积，只有共价晶体，由于价键的限制而不能满足密堆积要求。

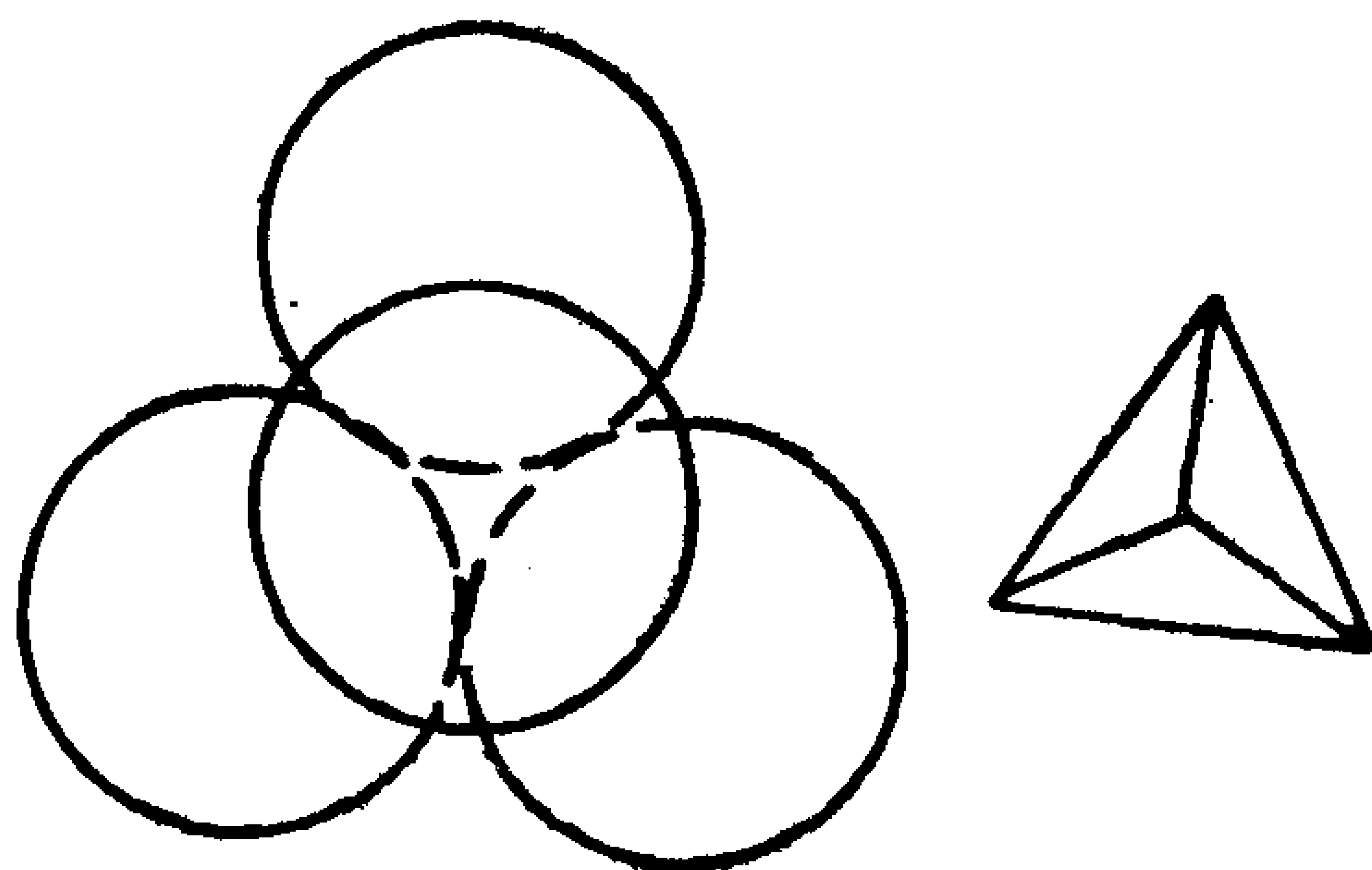


图 7.7　四面体空隙

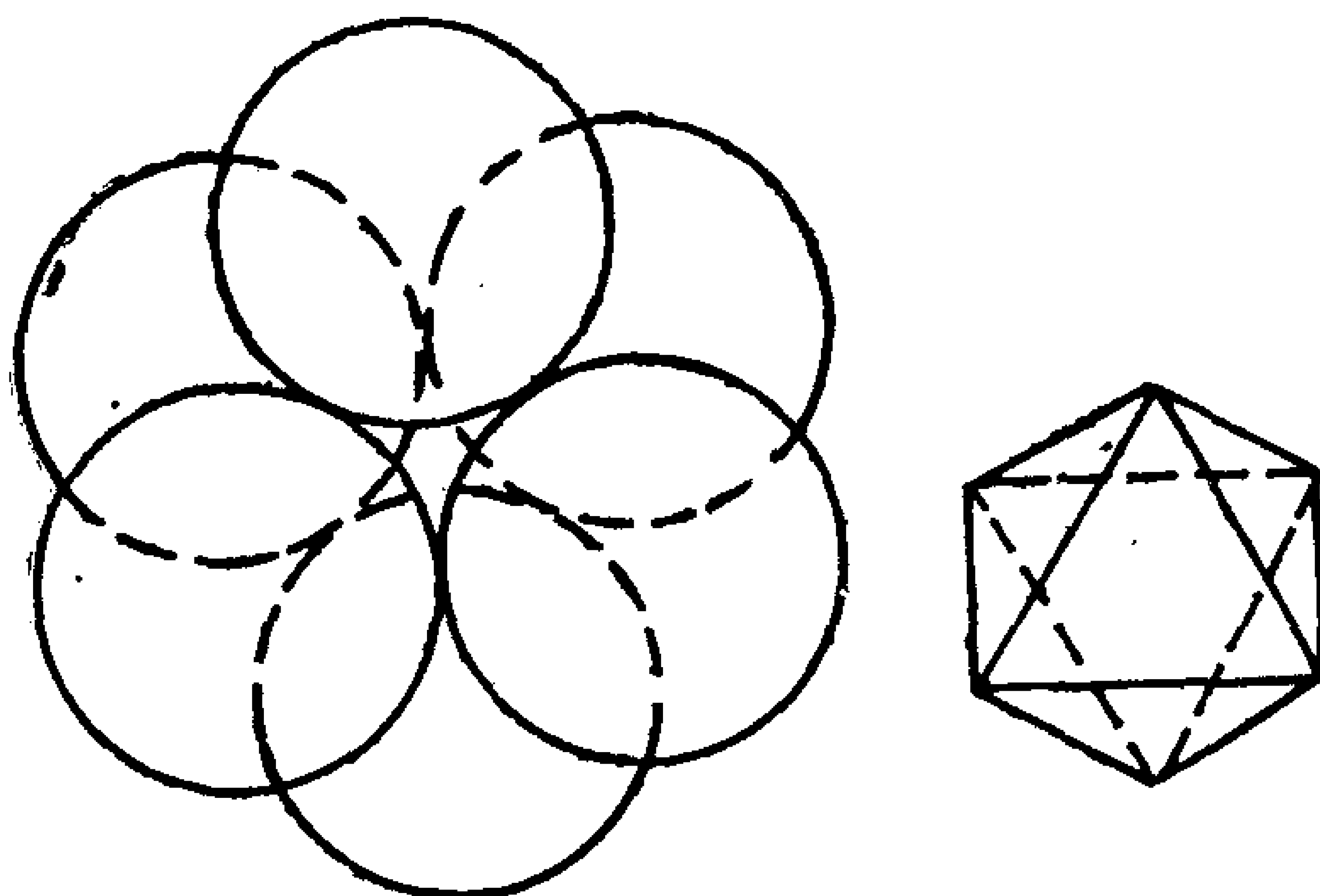


图 7.8　八面体空隙

密堆结构在对称性方面的表现，除了三层重复结构的空间群是 $Fm3m(O_h)$ 以外，其余都属于三方或六方空间群。首先，我

们从图 7.3 上看到，平面上等径球的最密排列的对称性在球心处是 $6mm$，在三角形空隙处是 $3m$。以后不管放上去多少层，整个密堆结构的对称性至少是 $3m$.从附录B和H我们可以查出具有 $3m$ 对称性的点群有 5 种，与这 5 种点群对应的空间群共有 24 种，如表7.1 所列.但是，这 24种空间群中只有7种符合密堆结构的要求.例如 $P31m$，并不是所有 3 次轴都在反映面内；又如 $P6/mmm$，在多层结构中已不再有 6 次轴；其它可仿此考查推断. 连同三层重复结构的 $Fm3m$，我们找出密堆结构所可能有的空间群共计 8 种：$P3m1$，$R3m$，$P\bar{3}m1$，$R\bar{3}m$，$P6_3mc$，$P\bar{6}m2$，$P6_3/mmc$，$Fm3m$。

表 7.1 具有 $3m$ 对称性的点群和导出的空间群

点 群	空 间 群
$3m(C_{3v})$	$P3m1$，$P31m$，$P3c1$，$P31c$，$R3m$，$R3c$
$\bar{3}m(D_{3d})$	$P\bar{3}1m$，$P\bar{3}1c$，$P\bar{3}m1$，$P\bar{3}c1$，$R\bar{3}m$，$R\bar{3}c$
$6mm(C_{6v})$	$P6mm$，$P6cc$，$P6_3cm$，$P6_3mc$
$\bar{6}m2(D_{3h})$	$P\bar{6}m2$，$P\bar{6}c2$，$P\bar{6}2m$，$P\bar{6}2c$
$6/mmm(D_{6h})$	$P6/mmm$，$P6/mcc$，$P6_3/mcm$，$P6_3/mmc$

二层重复结构的空间群是 $P6_3/mmc$，三层重复结构的空间群是 $Fm3m$，其余 6 种空间群都出现在多层重复的结构中。

7.4 单质晶体结构

在晶体化学中，常按物质的化学组成将晶体划分成各种类型。单质晶体用“An”表示，此处整数 n 是单质晶体的分类序号。例如，Cu 为 A1 型，α-Fe 为 A2 型等。对于化合物，通常用A，B等代表阳离子，用X，Y 等代表阴离子，如NaCl，CsCl，

ZnS 等为 AX 型，CaF_2，MoS_2 等为 AX_2 型，$CaCO_3$，$CaTiO_3$ 等为 ABX_3 型，$MgAl_2O_4$ 为 AB_2O_4 型等。

现在，我们来介绍单质晶体。附录L给出各种单质晶体的结构类型。有些元素可以形成好几种不同的结构，一般是由低温到高温，将不同结构依次用 α，β，γ…表示。

单质晶体中，只有 Po 的结构最简单，具有简单立方结构，空间群为 $Pm3m(O_h^1)$，每晶胞一个原子，占有 $1a$ 位置。大多数单质晶体具有面心立方、体心立方和密排六方结构，它们的空间群依次为 $Fm3m(O_h^5)$，$Im3m(O_h^9)$ 和 $P6_3/mmc$ (D_{6h}^4)。

面心立方结构的典型代表是 Cu 晶体结构，称为 A1 型结构。它可以按球密堆模型视为等径球三层重复结构，即 $ABCABC\cdots$ 堆积结构。它是具有空间群 $Fm3m$ 的最简单的晶体结构。图7.9所示是以各种不同方式给出的铜晶体结构。(a) 图是一个晶胞，表明它是面心立方结构，每个格点上有一个铜原子，即 Cu 原子占有的位置是 4a。(b) 图给出最近邻原子间的联线，表明它的密排方向是〈110〉。(c) 图是密堆模型，表明铜原子按最密堆积方式形成晶体。(d) 和 (e) 图是投影图。(f) 和 (g) 图表示出铜晶体中一个密排面的位置，密排面的指数为{111}。(h)图是铜晶体沿 [111] 方向的投影。(i) 图是一个密排面。从这些图形中，读者不难看出特征方向上的对称要素，即 m[100]，3[111]，m[110]。由附录I给出的第225号空间群 $Fm3m(O_h^5)$ 资料，立即可写出Cu原子占有 $4a$ 位置的坐标为（0，0，0），

$\left(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right)$，$\left(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}\right)$和$\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0\right)$。这是一种非常简单的晶体结构。具有此种结构的晶体很多，如Ag，Cu，Al，γ-Fe，Ni，Pt等，统称为Cu型结构。

体心立方结构的典型代表是 α-Fe 晶体结构，称为 A2 型结构。这种结构不满足球密堆模型，不过它的堆积系数也较高，通常也可以视为等径球的堆积，是一种次密堆积。它是最简单的具有

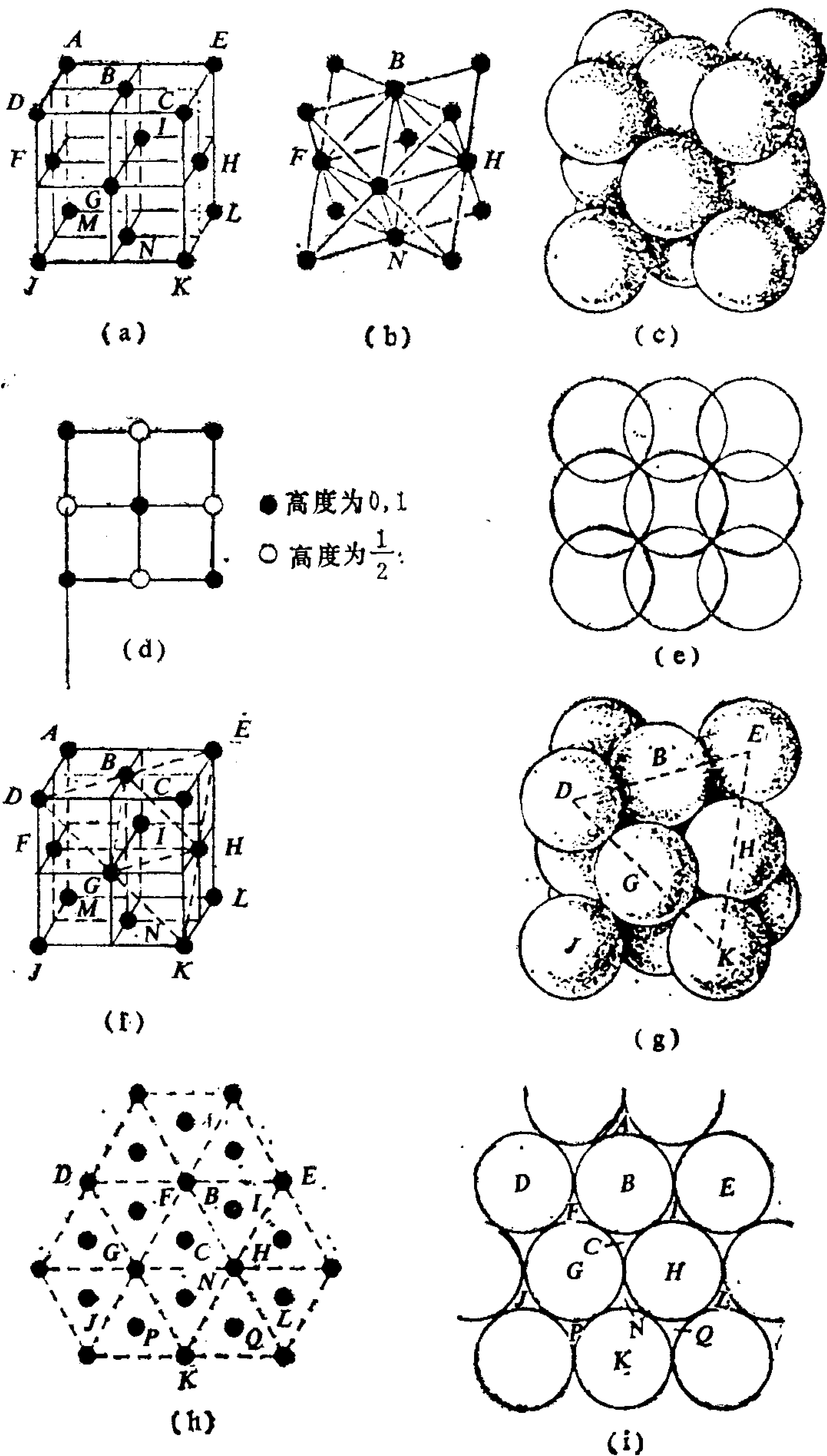
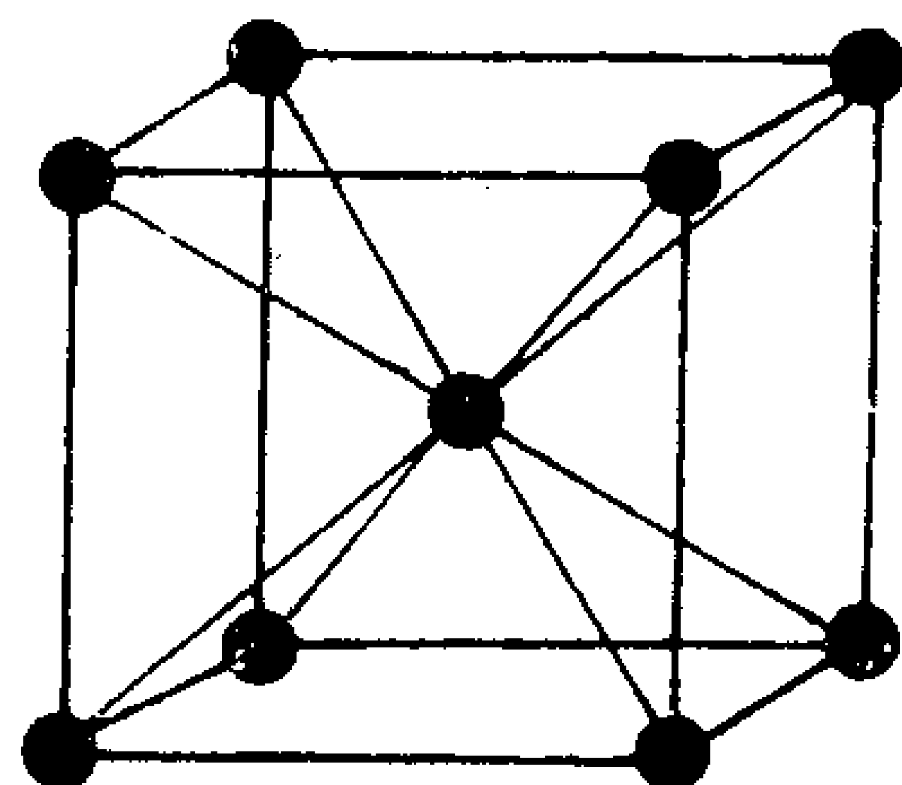


图 7.9 按不同方式给出的铜晶体结构

第 229 号空间群 $Im3m$ 的晶体结构，如图 7.10 所示，其中Fe 原子占有 $2a$ 位置。具有此种晶体结构的晶体也很多，如Li，Na，K，V，Nb，Ta 等，统称 α-Fe 结构。


图 7.10 α-Fe结构

密排六方结构的典型代表是Mg 晶体结构，称为A3型结构。这种结构满足球密堆模型，是二层重复的$ABAB\cdots$型密堆结构。它的空间群是第 194号$P6_3/mmc$，为非点式空间群，而空间群的点群是 $6/mmm$。图7.11 所示是 Mg 晶体结构图示。(a)图是为了清楚地表示出此种晶体的六方特性而画出的含有 3 个晶胞的图形，(b)图是它的一个晶胞。这里我们看到，每晶胞含有两个原子，现在

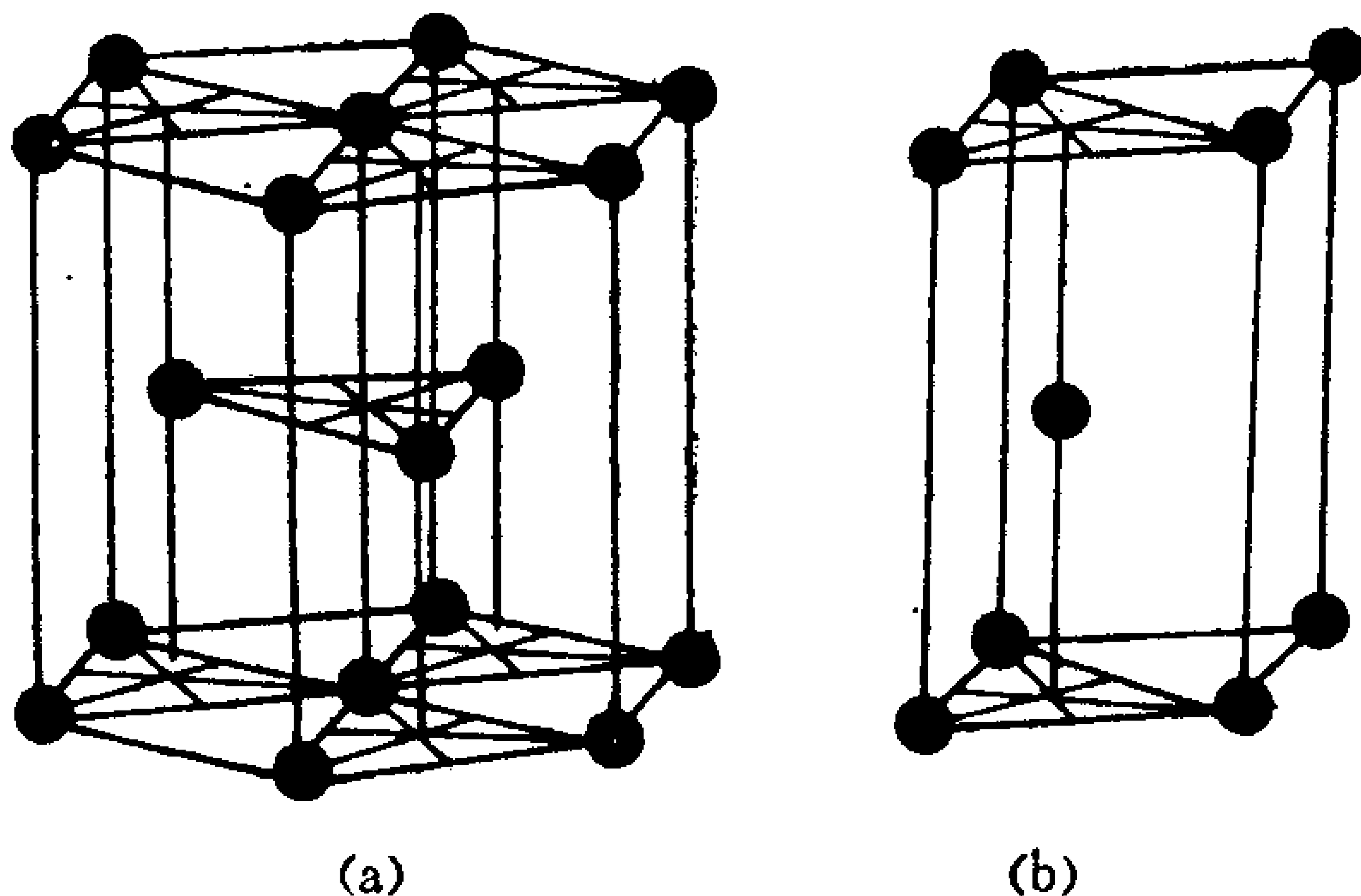


图 7.11 Mg 型结构

画出的晶胞图形中，这两个原子的位置是 (0,0,0) 和$\left(\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{2}\right)$。但是要注意，这两个位置的位置对称性都是 $\bar{6}m2$，并且是由空间群对称操作相联系的对称相关位置，属于同一个等效点系。查阅附录 I，可知这两个原子所占有位置的乌科夫符号为 $2c$或

$2d$，它们的坐标是$\left(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{4}\right)$，$\left(\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{3}{4}\right)$或$\left(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{3}{4}\right)$，$\left(\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{4}\right)$。注意，在《国际表》资料中，原点取在反演中心位置，但此处没有原子，而在图 7.11 中，通常取原子所在位置为原点，取原子坐标为 (0,0,0)，$\left(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{2}\right)$或 (0,0,0)，$\left(\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{2}\right)$，但此处不是反演中心。因此，《国际表》资料中给出的 $2c$ 或 $2d$ 位置坐标与图 7.11 中通常所取的原子位置坐标有了一个平移。

具有此种结构的单质晶体也很多，如 Be，Mg，Zn，Cd，Y，Os 等，统称为Mg 型结构。

除了上述 3 种常见的单质晶体结构之外，以下几种也是比较重要的单质晶体结构。

我们知道，周期表中的第Ⅳ族元素是四价元素，如C，Si，Ge，Sn，它们有 4 个价电子，常形成四配位的共价晶体。金刚石结构是这一类型晶体结构的典型代表，如图 7.12 所示，称为 A4 型结构。

金刚石结构的空间群是第 227 号 $Fd3m(O_h^7)$，是非点式空间群。此种空间群的坐标原点有两种取法，或取在 $\bar{4}3m$位置，或取在反演中心位置，而前者是常用的取法。此种空间群的点群是 $m3m$，在由点群导出空间群时，第一特征方向的反映面m 变成 d 滑移面。空间群 $Fd3m$ 中位置对称性最高的位置是 $\bar{4}3m$ 而不是 $m3m$，即其中没有任何位置具有空间群点群的对称性，这是非点式空间群的重要特征。

金刚石结构每晶胞有 8 个碳原子，占有 $8a$ 位置。按第一种取原点方法，将原点取在 $\bar{4}3m$ 位置，即 $8a$ 位置，则 8 个原子的坐标为

$(0,0,0)$, $\left(0,\frac{1}{2},\frac{1}{2}\right)$, $\left(\frac{1}{2},0,\frac{1}{2}\right)$, $\left(\frac{1}{2},\frac{1}{2},0\right)$,

$\left(\frac{1}{4},\frac{1}{4},\frac{1}{4}\right)$, $\left(\frac{1}{4},\frac{3}{4},\frac{3}{4}\right)$, $\left(\frac{3}{4},\frac{1}{4},\frac{3}{4}\right)$, $\left(\frac{3}{4},\frac{3}{4},\frac{1}{4}\right)$。

现在，我们来看看金刚石结构中的非点式对称要素。一种非点式对称要素是4_1螺旋轴，例如，通过$\left(\frac{1}{2},\frac{1}{4},0\right)$点有平行于**c**轴的$4_1$轴，它使$\left(\frac{1}{4},\frac{1}{4},\frac{1}{4}\right)$变换到$\left(\frac{1}{2},0,\frac{1}{2}\right)$再变换到$\left(\frac{3}{4},\frac{1}{4},\frac{3}{4}\right)$，又变换到$\left(\frac{1}{2},\frac{1}{2},1\right)$，最后变换到$\left(\frac{1}{4},\frac{1}{4},\frac{5}{4}\right)$，完成**c**方向的一个周期平移。这是第一特征方向的对称要素。另一种非点式对称要素是d滑移面，例如，垂直于**c**轴轨迹为$\left(x,y,\frac{1}{8}\right)$的平面就是一个$d$滑移面，它使$(0,0,0)$依次变换到$\left(\frac{1}{4},\frac{1}{4},\frac{1}{4}\right)$, $\left(\frac{1}{2},\frac{1}{2},0\right)$, $\left(\frac{3}{4},\frac{3}{4},\frac{1}{4}\right)$$(1,1,0)$。这也是第一特征方向的对称要素。可见，第一特征方向上对称要素的完全表示应为$4_1/d$。同样，在第二特征方向上的3次轴，由于通过反演中心，实际上是$\bar{3}$轴；在第三特征方向上，还有轨迹为$\left(x,x-\frac{1}{4},0\right)$的2次轴。所以，$Fd3m$的完全的国际符号为

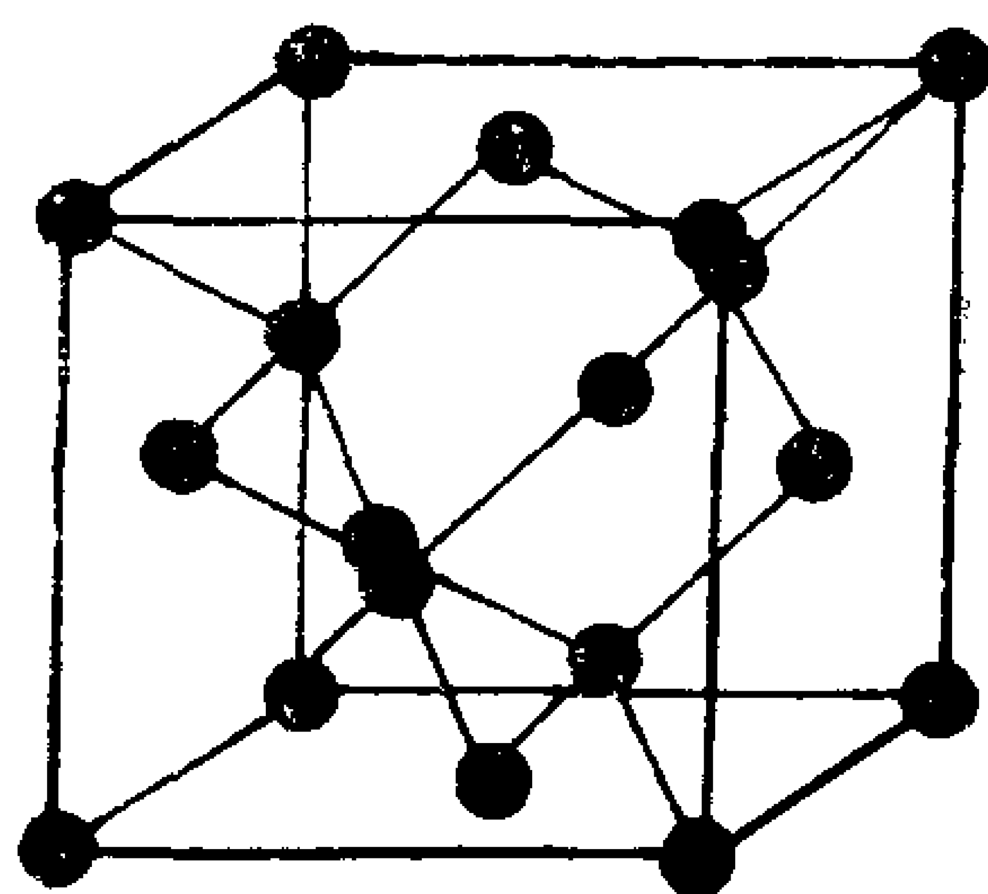


图 7.12　金刚石结构

$F\frac{4_1}{d}\bar{3}\frac{2}{m}$。

最后，我们还要指出，金刚石结构的布喇菲晶胞是面心立方晶胞，每晶胞含有4个格点。金刚石结构的基元由两个碳原子组成，例如，对应于原点处一个格点的两个原子是位于（0,0，0）和$\left(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}\right)$的碳原子。

碳元素的另一个重要晶体结构是石墨结构，称为A9型，它的空间群是$P6_3/mmc(D_{6h}^4)$，如图7.13所示。这里，每晶胞有4个原子，占有$2b$和$2c$位置，在取反演中心为原点的晶胞中，

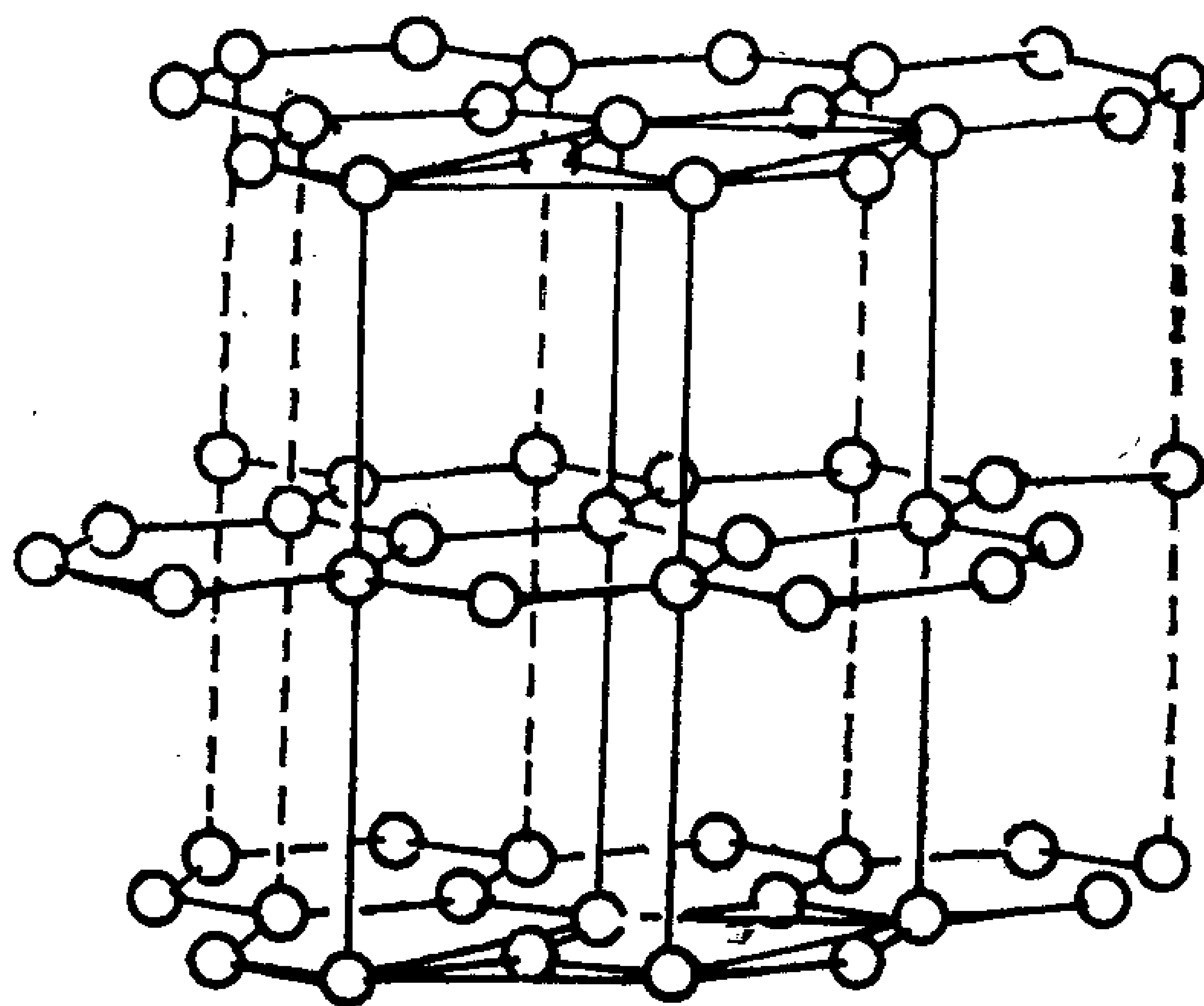


图 7.13 石墨结构

4个原子的坐标为$\left(0,0,\frac{1}{4}\right)$，$\left(0,0,\frac{3}{4}\right)$，$\left(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{4}\right)$，$\left(\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{3}{4}\right)$。现在，我们第一次看到一种原子占有两套等效点系的情况。$2b$和$2c$的位置对称性相同，都是$\bar{6}m2$，但它们是不同的等效点系。这4个原子所占有的4个位置，合起来称为等质点系。在前面所举的几个例子中，等质点系只包含一种等效点系。但是，一般情况下，等质点系可能含有几套等效点系，并在含有可调节参量的等效点系中，还可能含有几套坐标不同的原子。

图 7.14 所示是 As 的晶体结构（A7 型），它的空间群为 $R\bar{3}m(D_{3d}^5)$，是第 166 号空间群，空间群的点群为 $\bar{3}m(D_{3d})$。前文曾指出，三方晶系的 R 晶胞也可以取为体积增大到 3 倍的双心晶胞。《国际表》中正是用这两种晶胞给出各等效点系的坐标数据的，前者用的是菱形坐标，后者用的是六角坐标。As 型结构形式可以构成如下：将 8 个由原子排成的简单立方放在一起构成一个大的立方晶胞，这相当于将两个面心立方套在一起。然后将其中一个面心立方沿[111]方向位移，以致每个原子的 6 个近邻原子有 3 个变得较近而另 3 个变得较远。或者说，一个面心立方中的（111）面和相邻的上下两个来自另一个面心立方中的（111）面不再是等距离。图 7.14（b）表示的是来自两个面心立方的靠近的（111）面原子形成的一个（111）原子层。（a）图中还示出

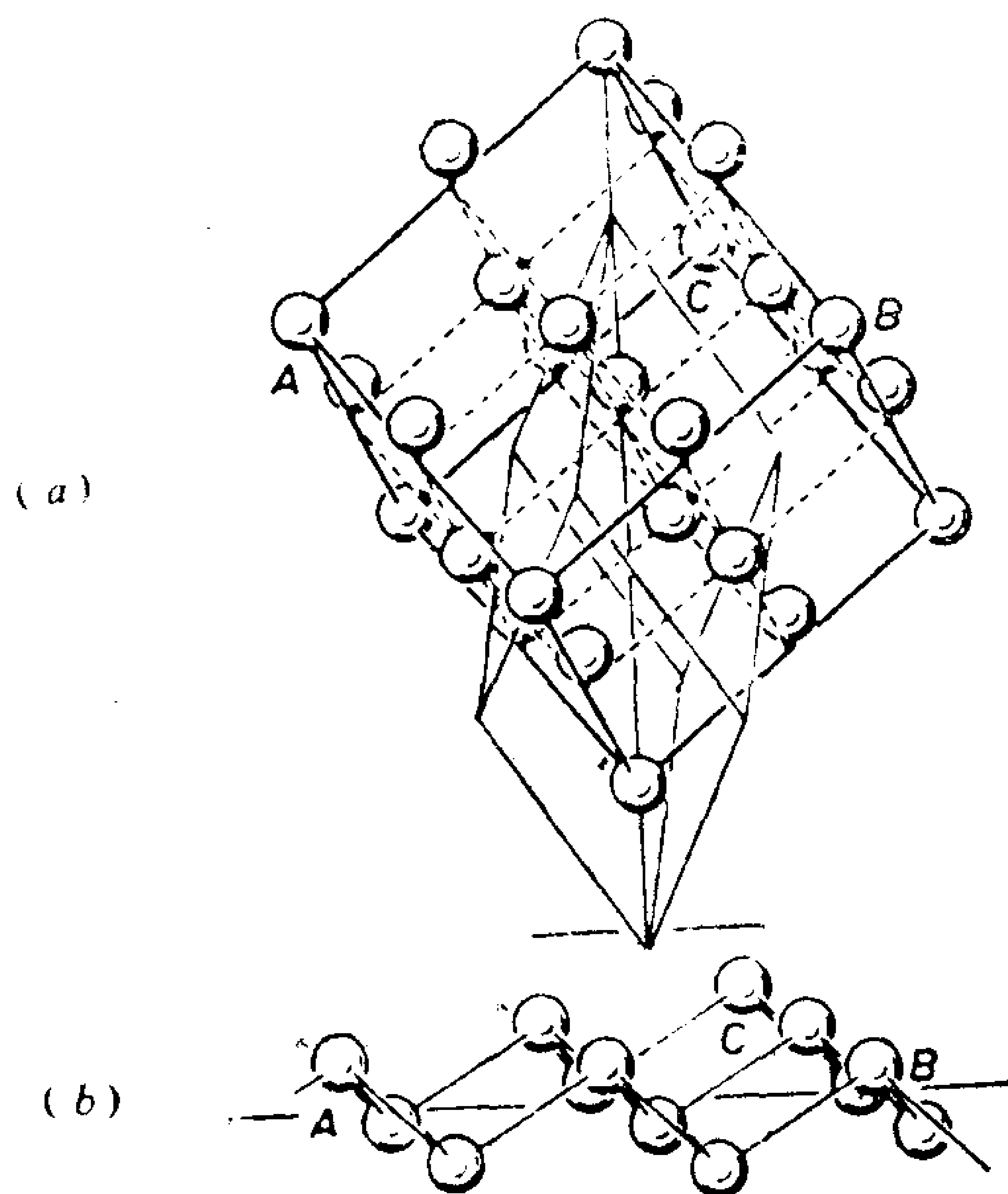


图 7.14 As 型结构

了按《国际表》资料所选取的 R 晶胞，每晶胞有两个原子，占有 $2c$ 位置，其坐标是 $\pm(x,x,x)$，$x=0.23$。具有As型结构的单质晶体还有 Sb，Bi 等。

图 7.15 所示是 Se 的晶体结构（A8 型），它的空间群为 $P3_121(D_3^4)$，是第 152 号空间群，空间群的点群为 $32(D_3)$。Se 结构属于三方晶系，布喇菲晶胞为 P 晶胞，所以在六角坐标

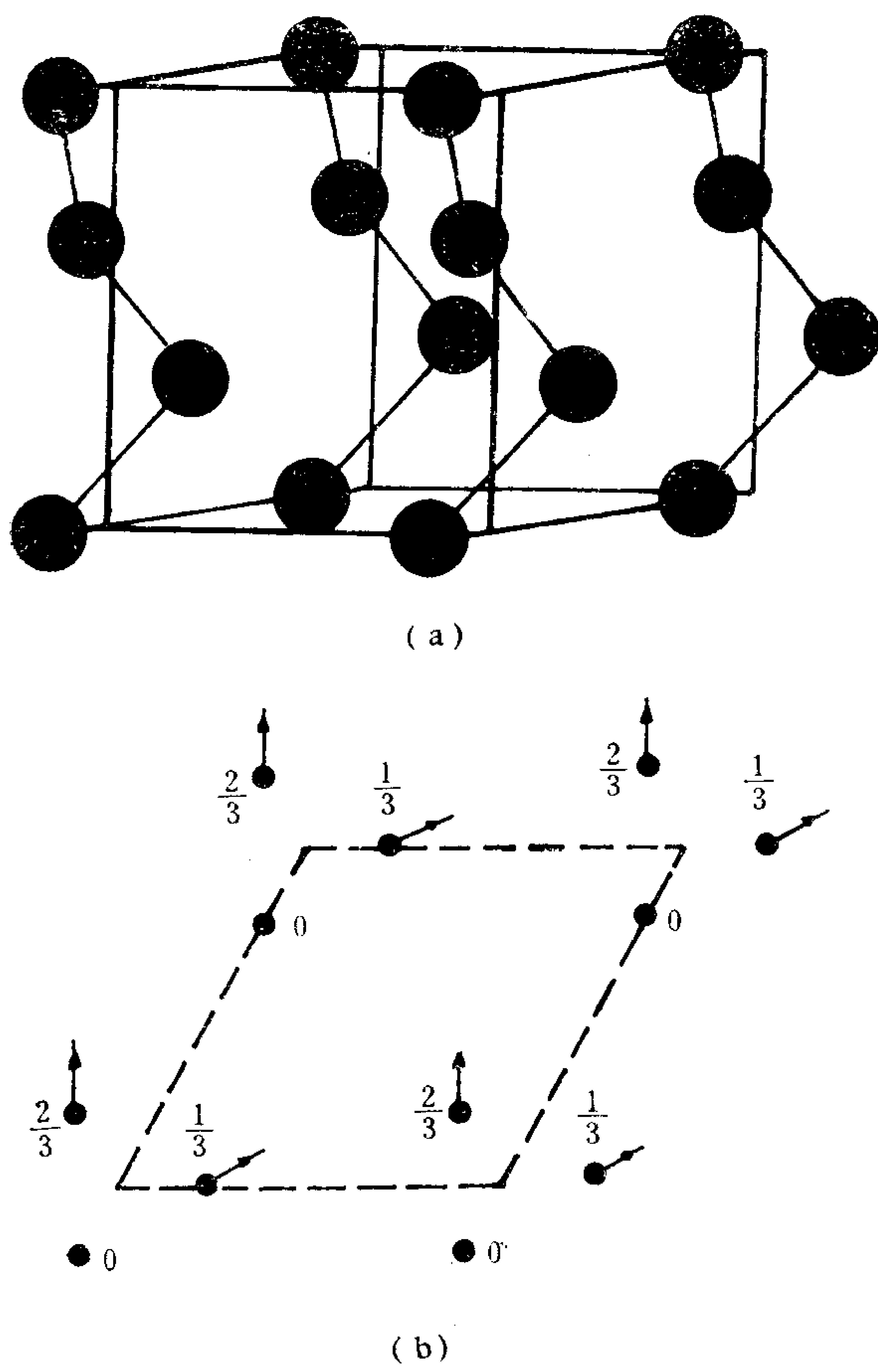


图 7.15 Se 结构

系中画出晶胞图形。每晶胞有 3 个原子，占有 $3a$ 位置。沿 **c** 轴方向看，原子按 3 次螺旋轴对称排成链状。图 7.15(b) 是正投影图，图中虚线为晶胞轮廓，箭头表示原子按此平移后将得到面心立方结构。由此可见，Se 结构也可视为面心立方结构的变形。

需要指出，这里所说的是右旋 Se 结构。实际上，空间群 $P3_121(D_3^4)$ 和 $P3_221$ (D_3^6) 互为对形空间群，Se 也可以具有 $P3_221(D_3^6)$ 的对称性，形成左旋Se结构。在 230 种空间群中，有22种空间群组成 11 对对形空间群，如附录 J 所列。某种具有对形空间群对称性的晶体，可以结晶成左旋或右旋两种形式的晶体，分别在物理性质上表现出左旋

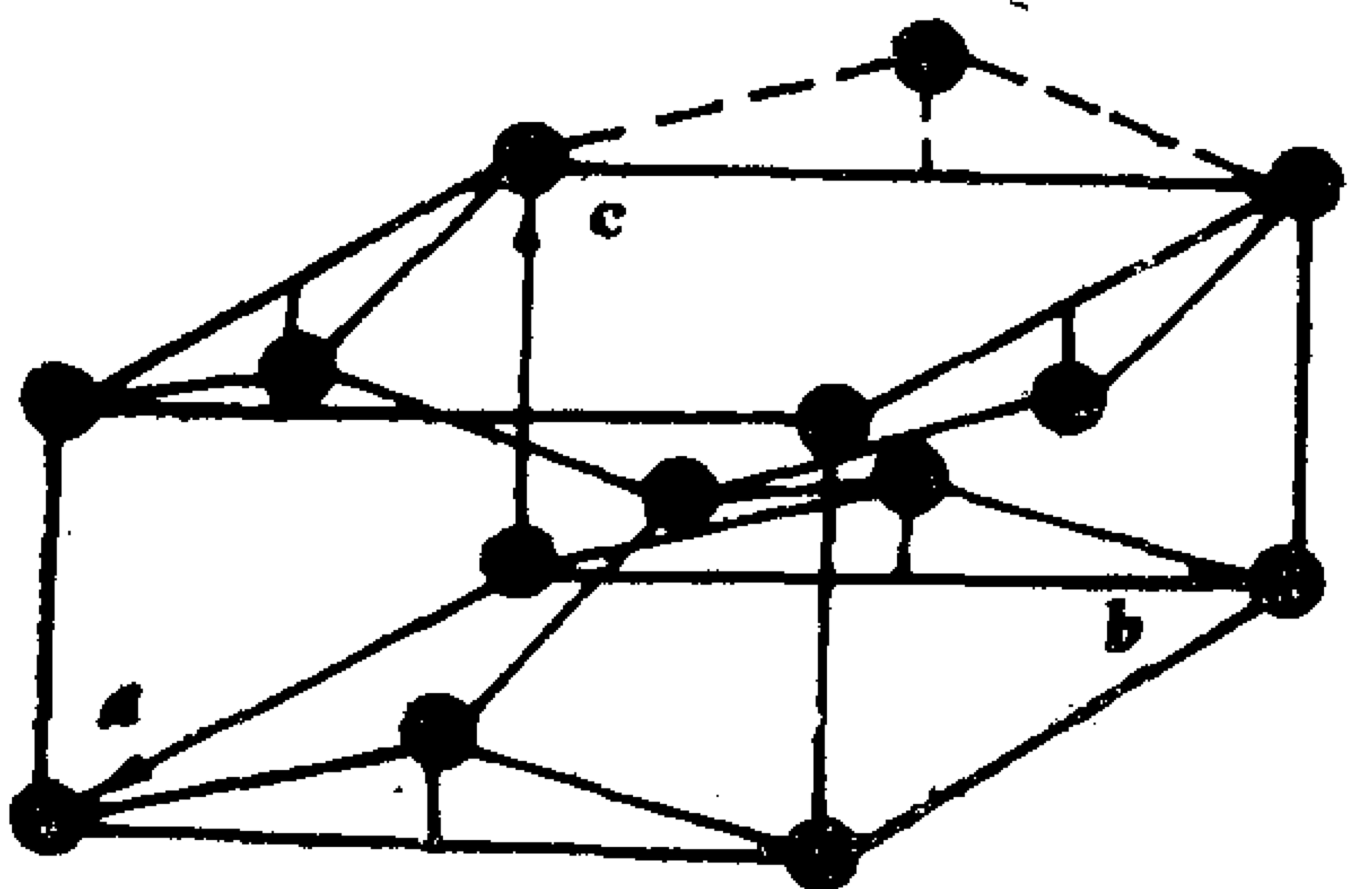


图 7.16　白锡结构

表 7.2　若干单质晶体结构资料

编号	结构类型	代表晶体	空　间　群	原子位置	晶胞参量
A1	Cu 型	Cu	$Fm3m$	$4a$	$a=3.61$ Å
A2	α-Fe 型	α-Fe	$Im3m$	$2a$	$a=2.86$ Å
A3	Mg 型	Mg	$P6_3/mmc$	$2c$	$a=3.20$ Å, $c=5.20$ Å
A4	金刚石型	β-C	$Fd3m$	$8a$	$a=3.56$ Å
A5	白锡型	β-Sn	$I4_1/amd$	$4a$	$a=5.82$ Å, $c=3.17$ Å
A7	As 型	As	$R\bar{3}m$	$2c$	$a=4.14$ Å, $\alpha=54°7'$
A8	Se 型	Se	$P3_121$	$3a$	$a=4.34$ Å, $c=4.95$ Å
A9	石墨型	α-C	$P6_3/mmc$	$2b$, $2c$	$a=2.46$ Å, $c=6.80$ Å

和右旋两种旋光性。

图 7.16 是白锡的晶体结构(A5 型)，它的空间群为 $I4_1/amd$ (D_{4h}^{19})，是第 141 号空间群，空间群的点群为 $4/mmm(D_{4h})$。对于$I4_1/amd(D_{4h}^{19})$，原点可取在 $\bar{4}m2$ 位置，也可以取在 $2/m$位置（这里有反演中心）。白锡结构为正方体心结构，每晶胞有 4 个原子，占有 $4a$ 位置。

表 7.2 给出了若干单质晶体结构资料。

7.5 二元化合物晶体结构

二元化合物有 AX，AX_2，A_2X，A_2X_3 等各种类型，也同单质晶体相仿，在每种类型中，又按晶体结构划分为各种结构型式。属于同一种结构型式的，其中组成原子有相同的排列方式和相同的空间群对称性，但组成原子的种类、原子间距或晶胞参量的具体数值可以不同。

下面从最常见的 AX 型晶体开始介绍。

NaCl 晶体结构如图 7.17 所示，这是一种典型的二元离子晶体，它的空间群是 $Fm3m(O_h^5)$。其中，Na^+ 和 Cl^- 分别占有 $4a$和$4b$ 位置。由于这两种位置都具有位置对称性 $m3m$，所以反过来说分别占有$4b$和$4a$位置也可以。这种结构的布喇菲点阵是面心立方点阵，对应于一个格点的基元由一个 Na^+ 和一个 Cl^-组成。这种 NaCl 结构还可以按非等径球密堆模型描述：较大的 Cl^- 离子排成面心立方，较小的 Na^+ 离子填入它的八面体空隙之中。具有这种结构的还有很多二元化合物，如 LiF，LiCl，NaI 等大部分碱卤化合物，AgCl 等银卤化合物，FeO，CaO，MgS，BaS，MnSe，CaSe，CaTe，SnTe等二价化合物，TiN，VN，TiC，ZrC，NbC 等高价化合物，统称为 NaCl 结构。

另一种典型的二元离子晶体结构是 CsCl 结构，如图 7.18 所示，其空间群为 $Pm3m(O_h^1)$。其中，Cs^+和Cl^- 分别占有$1a$和

$1b$ 位置，位置对称性均为 $m3m$，布喇菲点阵是简单立方点阵，基元由一个 Cs^+ 和一个 Cl^- 组成。这里，我们顺便指出一个常见的误解，就是有人常常将 CsCl 视为体心立方结构。我们知道，

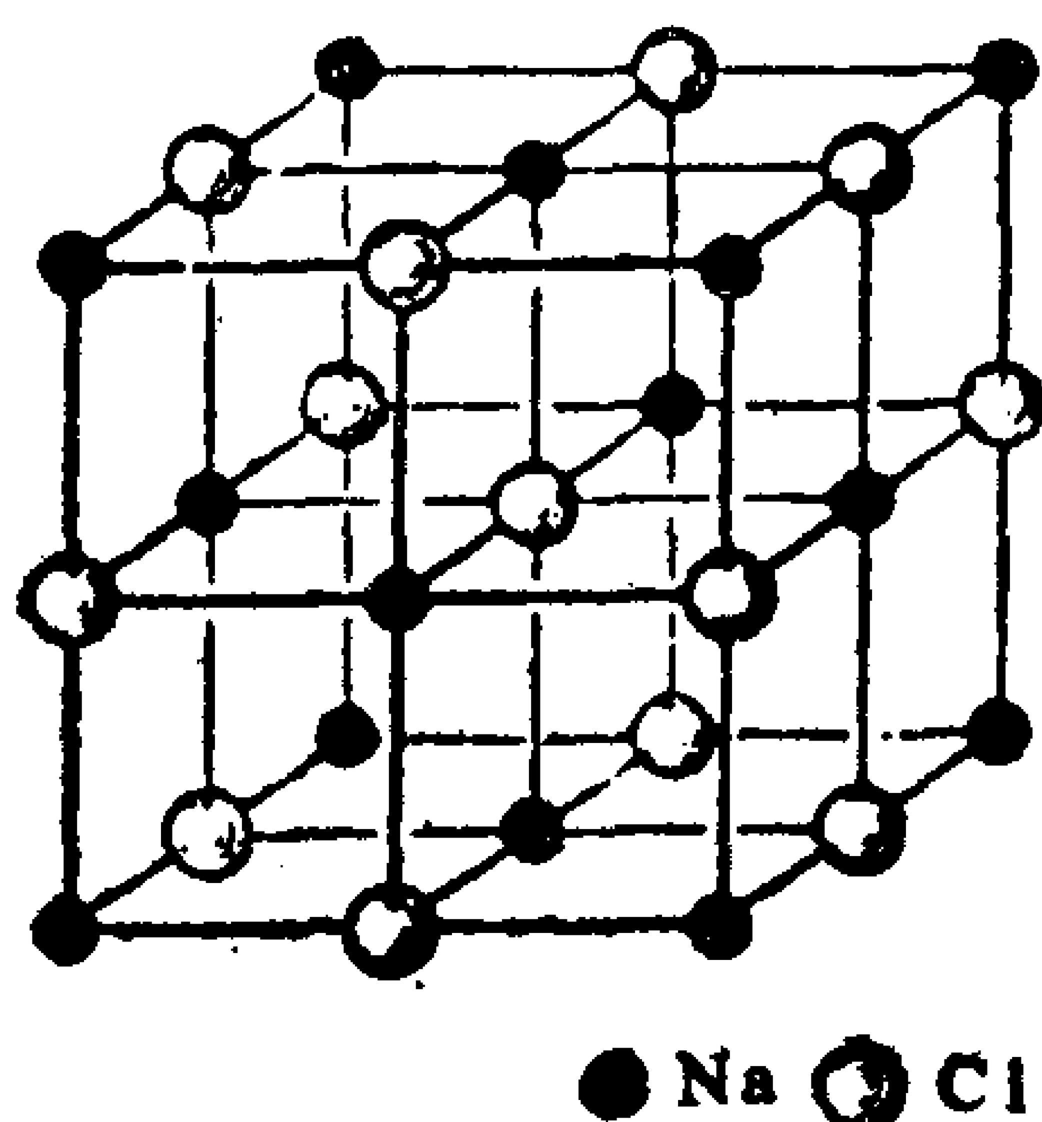


图 7.17　NaCl 结构

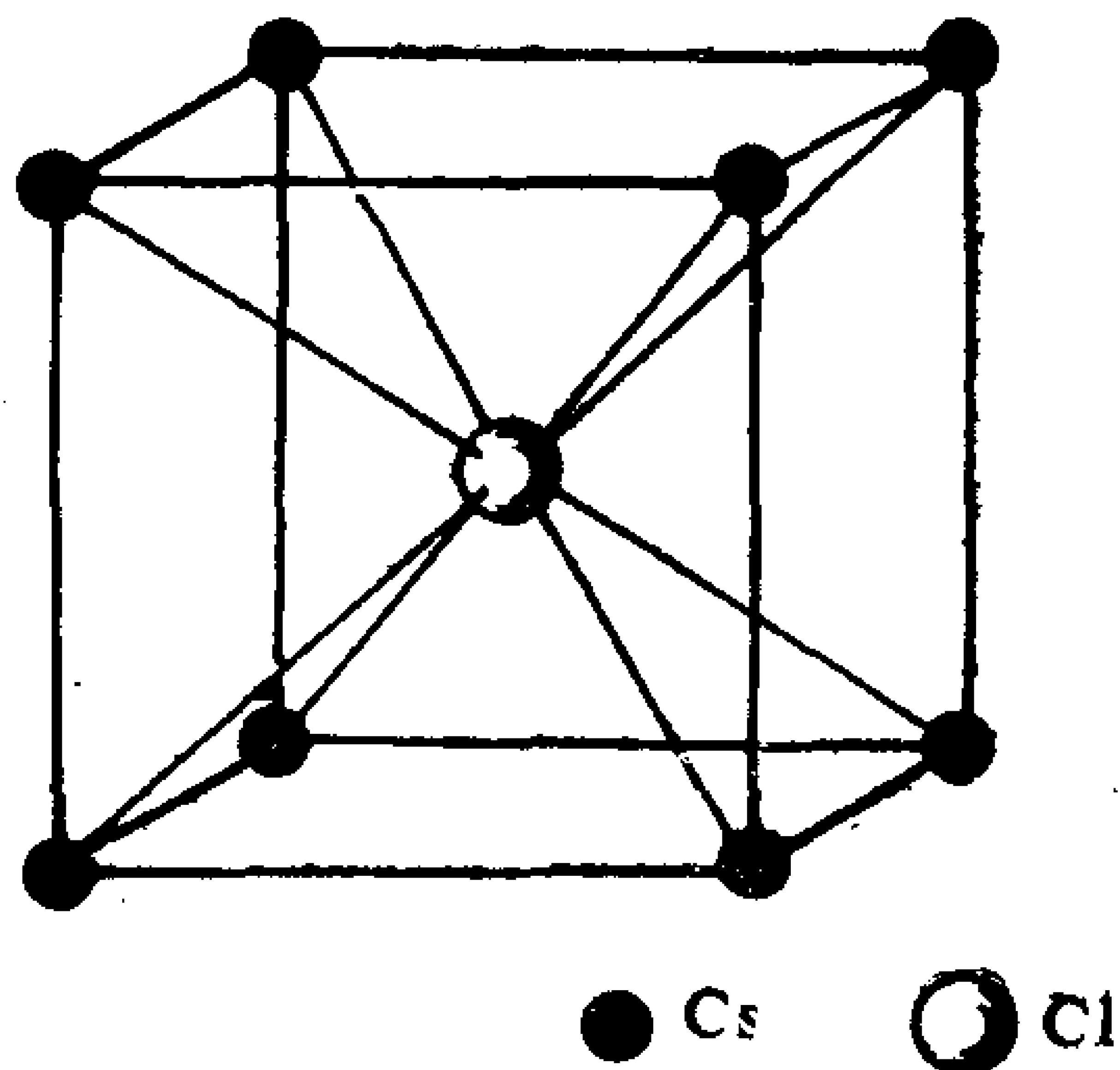


图 7.18　CsCl 结构

在体心立方结构中，(0,0,0) 和 $\left(\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}\right)$ 位置应由相同的原子占有，但在 CsCl 中却是两个不同的离子 Cs^+ 和 Cl^-，所以它不是体心立方结构。具有此种结构的还有 CsBr，CsI，TiI 等卤化物，以及 CuZn，AgCd，AuMg，NiAl 等二元合金相，统称为 CsCl 结构。

ZnS 也是一种常见的二元化合物，它有两种晶体结构，一种是立方结构的 α-ZnS，也称闪锌矿结构，另一种是六方结构的 β-ZnS，也称纤锌矿结构。

α-ZnS 结构如图 7.19 所示，其空间群为 $F\bar{4}3m(T_d^2)$，是第 216 号空间群。这种空间群与 $Fd3m$ (O_h^7) 关系密切，前者是后者的子群，都具有面心立方的布喇菲点阵。如果将 Zn 和 S 换成同种原子，它就变成金刚石结构，所以它同金刚石结构关系密切。事实上，许多Ⅲ—Ⅴ 族半导体化合物具有 α-ZnS 结构，它们的许多性质可以从金刚石结构出发进行讨论。在 α-ZnS 结构

中，Zn和S分别占有4a和4c位置，其位置对称性都是$\bar{4}3m$。α-ZnS结构和金刚石结构的区别在于，位于晶胞内部的4个原子同位于顶角和面心的4个原子不是同种原子，因而不再有将这两种原子联系起来的对称操作，导致4_1轴和d滑移面的消失，反演中心也不复存在。

β-ZnS结构如图7.20所示，其空间群为$P6_3mc(C_{6v}^4)$，是第186号空间群，简单六方点阵，每晶胞中有Zn和S各两个原子，S占有2a位置，Zn占有2b位置，位置对称性均为$3m$。这种结构可以视为由两个密排六方套在一起而成，其中S和Zn各自排成一个密排六方。这种结构还可以按非等径球密堆模型，

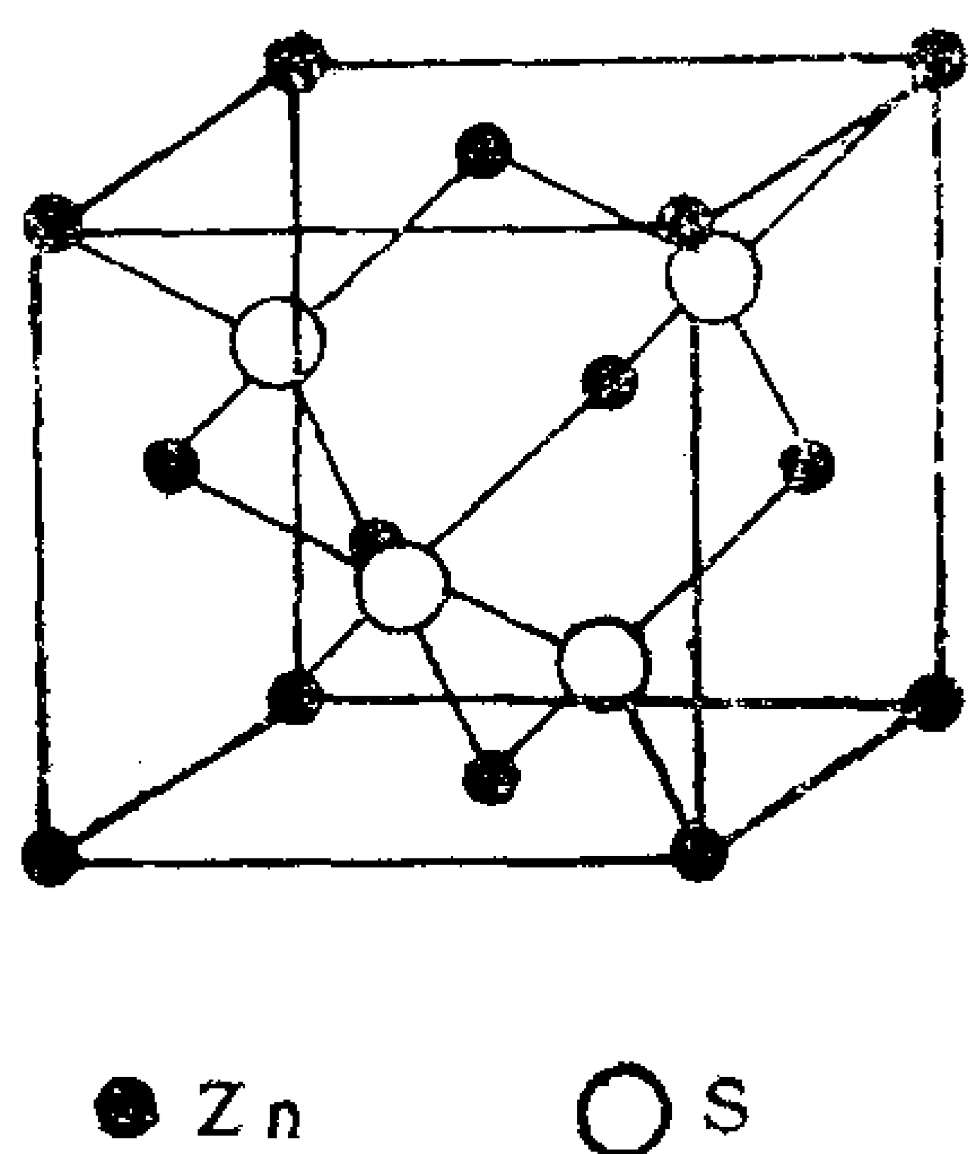


图 7.19 α-ZnS结构

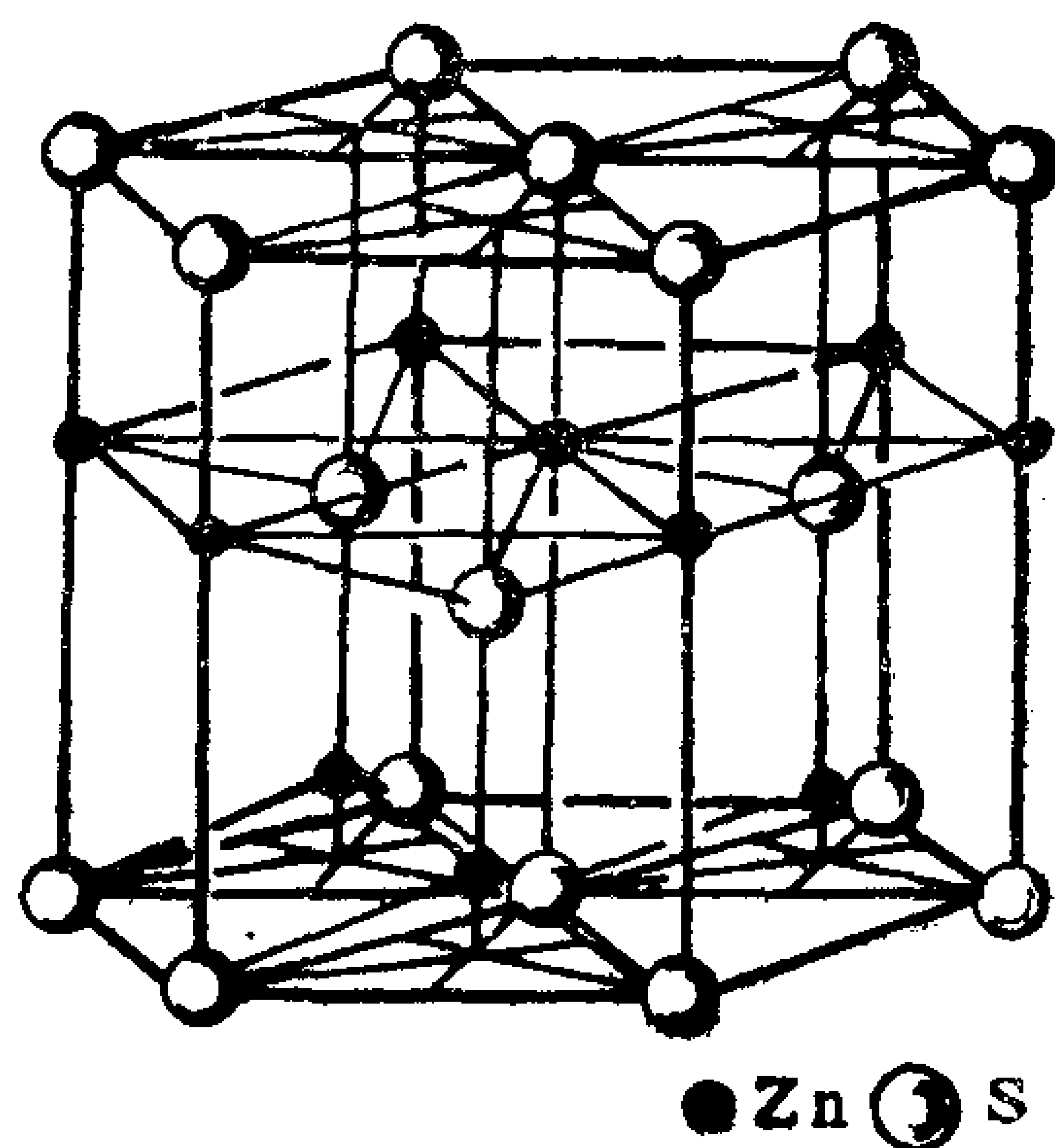


图 7.20 β-ZnS结构

将S视为密排六方，而Zn填入它的四面体空隙之中。可见，此种结构与密排六方结构有密切关系。

CaF_2（萤石）结构也是一种比较常见的晶体结构。它的空间群是$Fm3m(O_h^5)$，面心立方点阵，每晶胞含有4个Ca原子和8个F原子，Ca占有4a位置，F占有8c位置，基元由一个Ca原子和两个F原子组成，如图7.21所示。

以上介绍的都是比较简单的二元化合物晶体结构。下面，我们将介绍几种稍为复杂一些的二元化合物晶体结构。

图 7.22 所示是 NiAs 结构. 空间群是 No. 194 $P6_3/mmc$

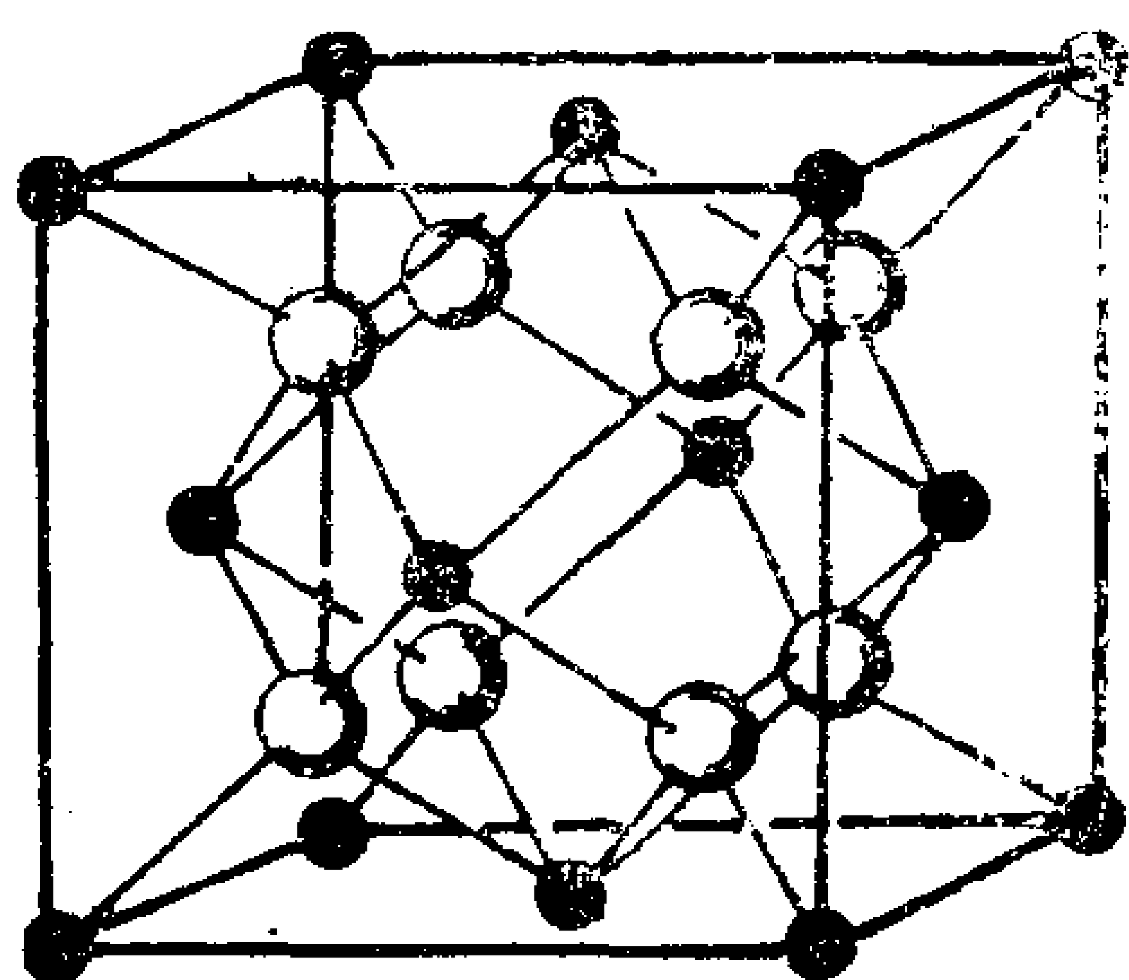


图 7.21 CaF_2(萤石)结构

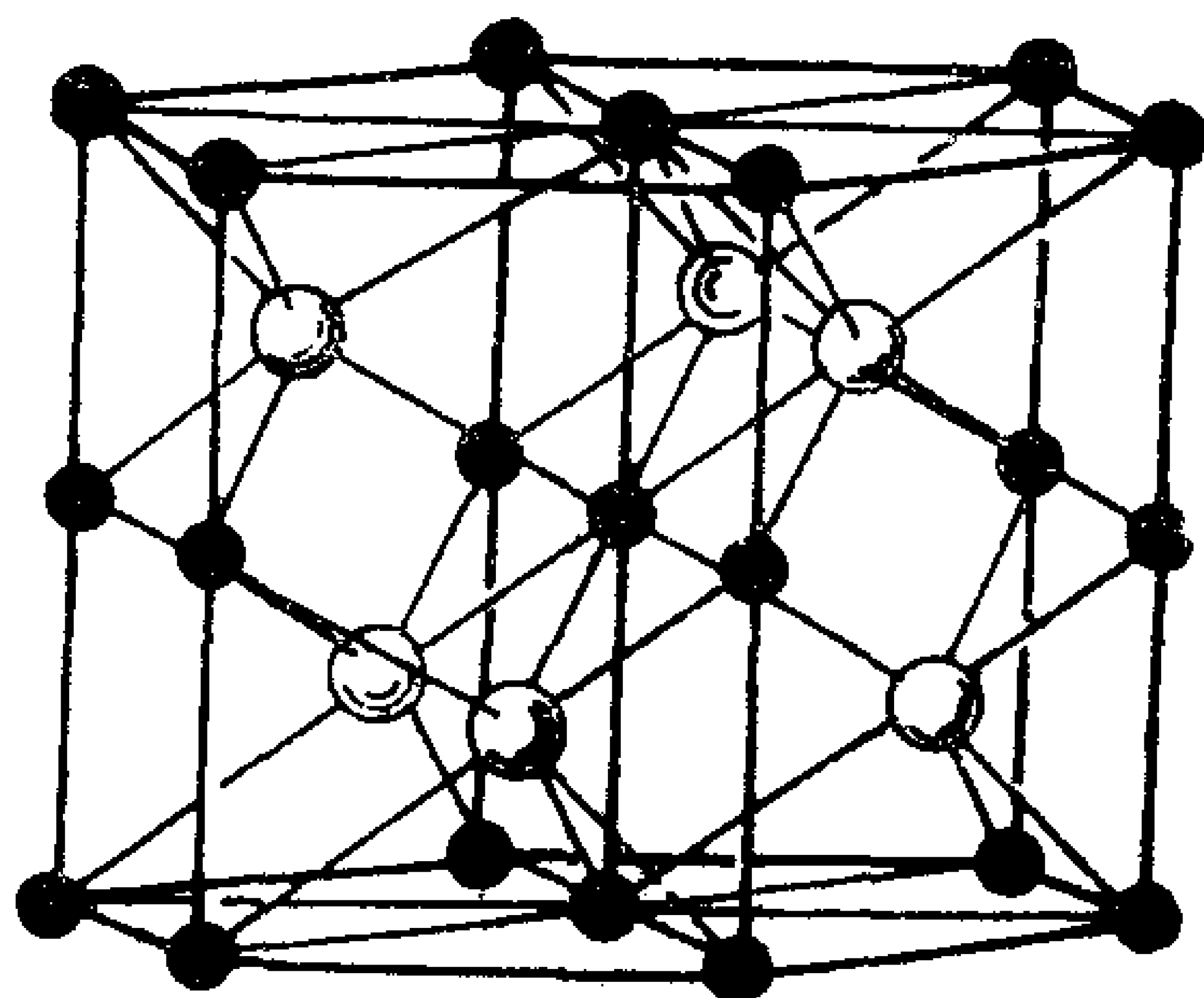


图 7.22 NiAs 结构

(D_{6h}^4), 每一个简单六方晶胞中含有 Ni 和As原子各两个, Ni占有 $2a$ 位置, As 占有2c位置. 这两种位置的对称性不同, 不能互换. 这种结构从 [0001] 方向看, 实际上是由 Ni 的密排面和 As 的密排面交替堆垛而成, 堆垛层次是 $ABAC\cdots$, A 层为 Ni, B 和 C 为 As. 也可以视为 As 排成密排六方, 而 Ni 填在它的八面体空隙中, 可见这种结构也和密排六方结构有密切关系.

图 7.23 所示是 TiO_2(金红石) 结构, 其空间群为 No.136 $P4_2/mnm$(D_{4h}^{14}), 四方简单点阵, 每晶胞含有两个 Ti 原子和 4 个 O 原子, Ti 占有 $2a$ 位置, O 占有 $4f$ 位置.

图 7.24 所示是 CdI_2 结构, 它的空间群是 No.164 $P\bar{3}m1$ (D_{3d}^3), 三方简单点阵, 每晶胞含有一个 Cd 原子和两个 I 原子, Cd 占有 $1a$ 位置, I 占有 $2d$ 位置. 此种结构也和密排六方结构有密切关系, 可以视为 I 排成密排六方, 而Cd隔层填入八面体空隙中, 形成 I—Cd—I 层状结

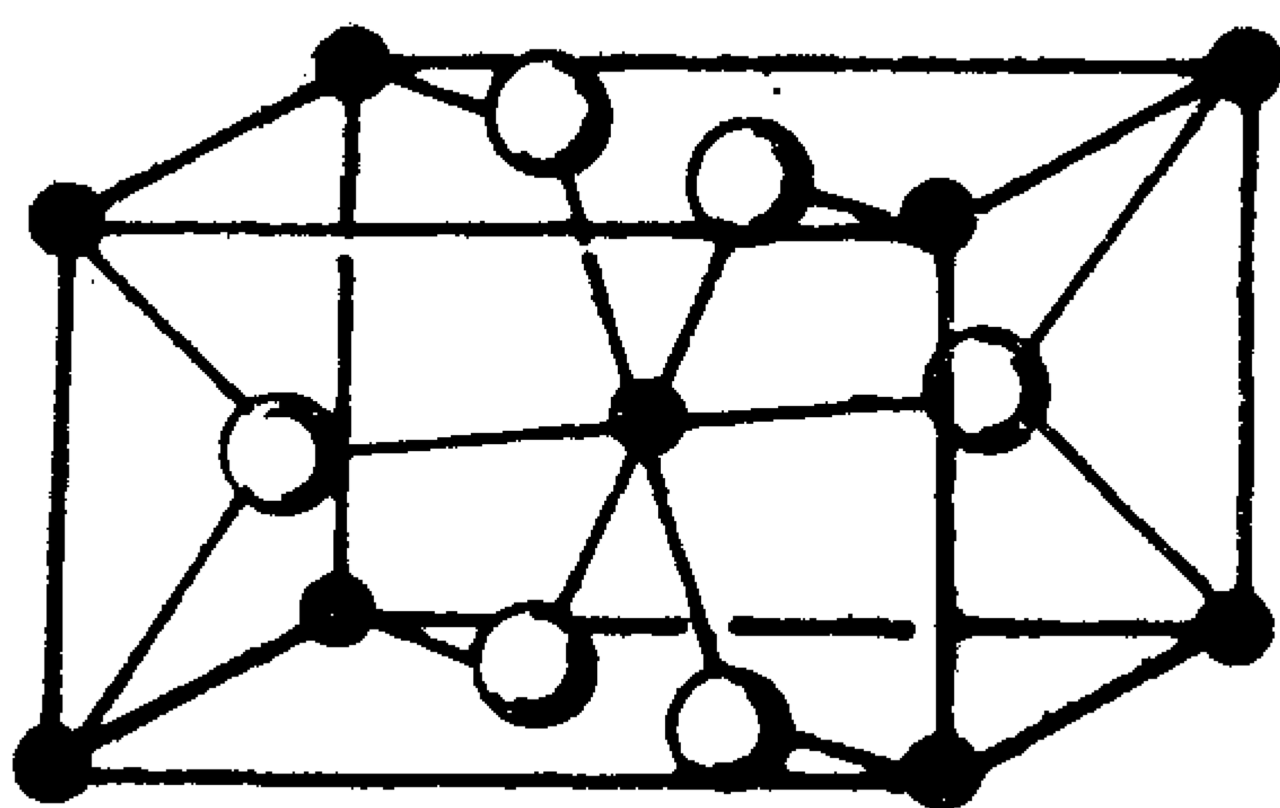


图 7.23 TiO_2(金红石)结构

构。这种层状结构与相邻的层状结构之间只有微弱的范德瓦斯键作用，所以 CdI_2 结构具有很好的(0001)解理性。

图 7.25 所示是 MoS_2 结构，其空间群为 No.194$P6_3/mmc$ (D_{6h}^4)，简单六方点阵，每晶胞含有两个 Mo 原子和 4 个S原子，

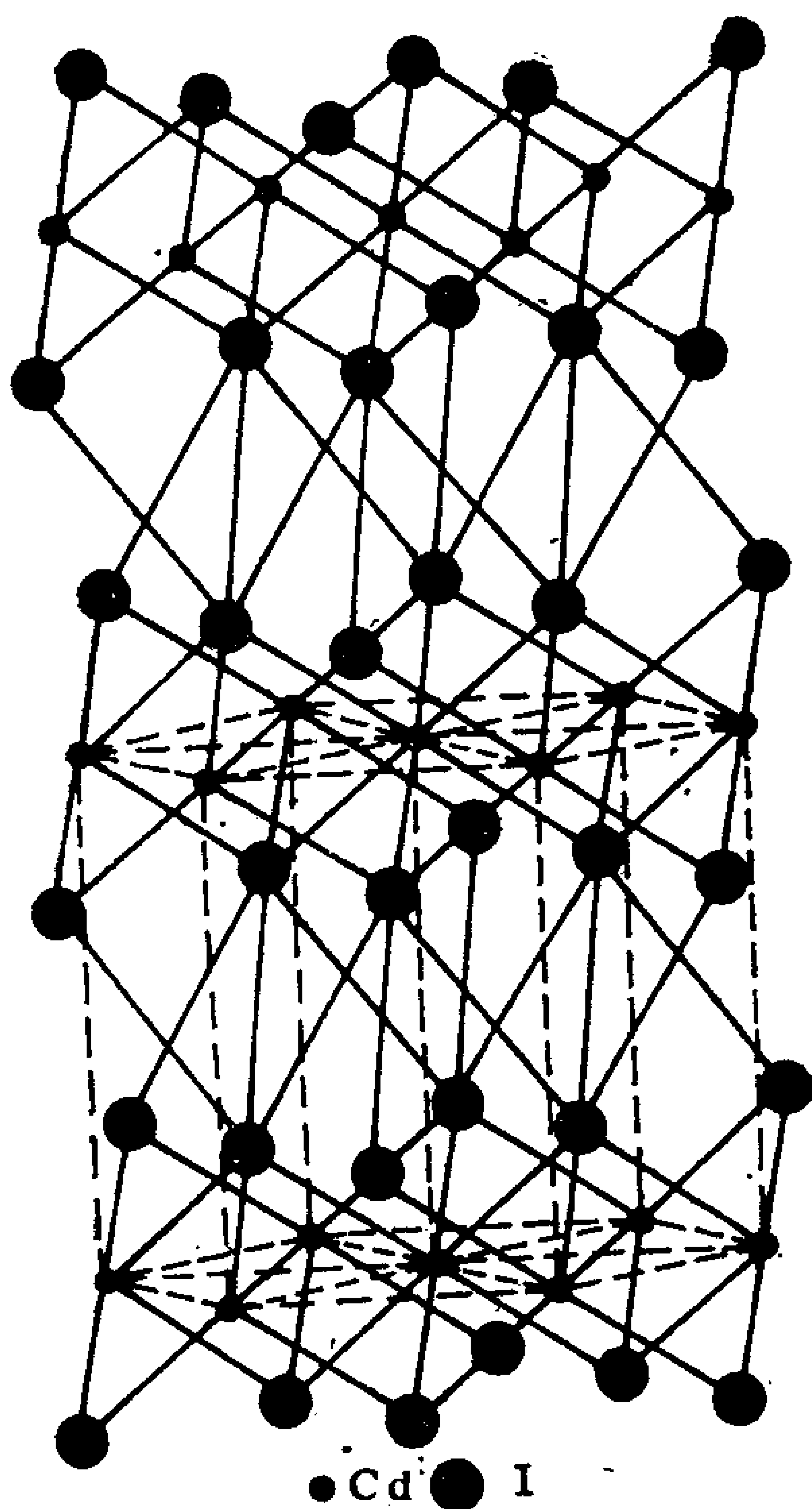


图 7.24 CdI_2 结构

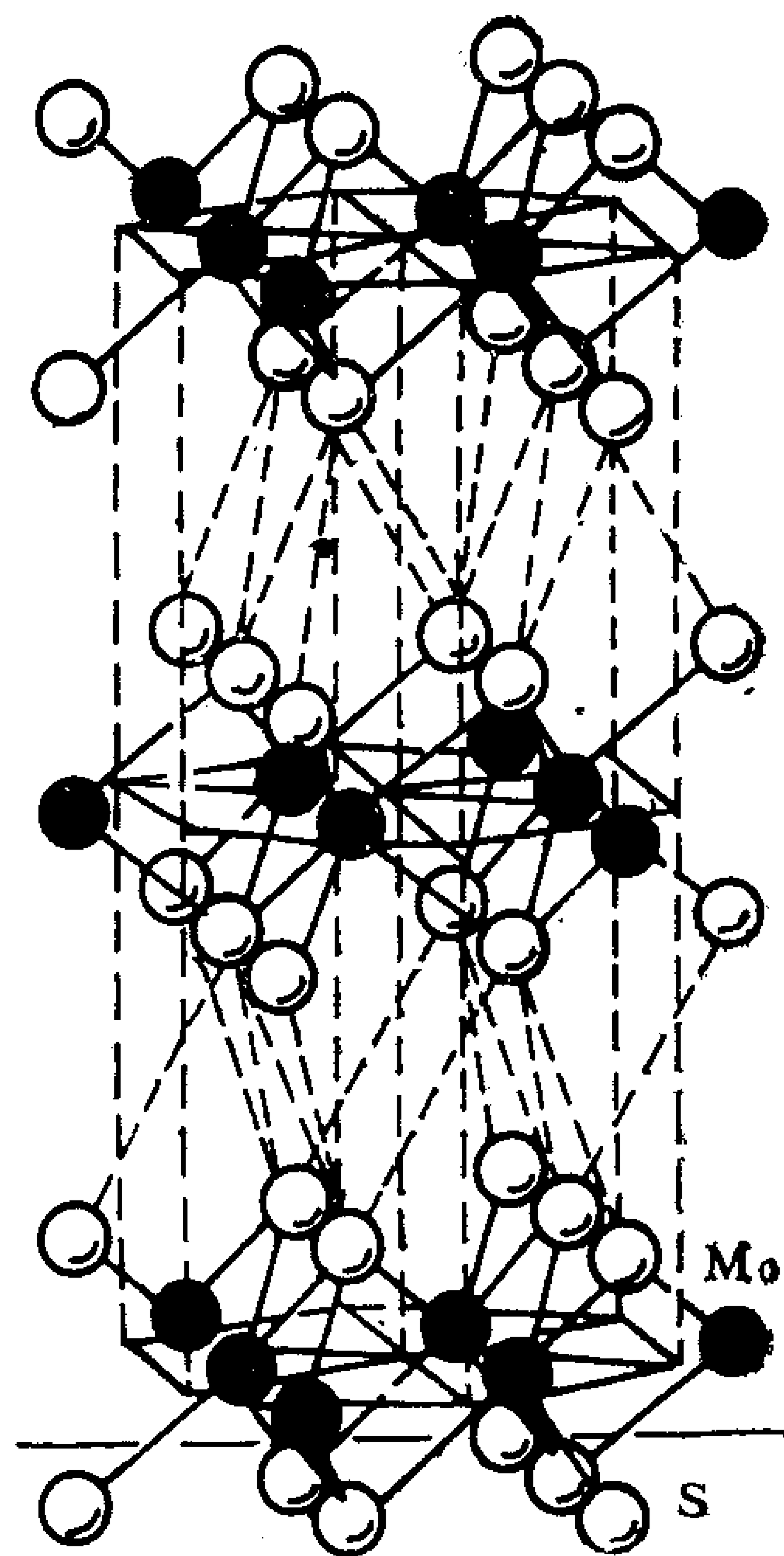


图 7.25 MoS_2 结构

分别占有 $2c$ 和 $4f$ 位置。按《国际表》资料，原点取在反演中心位置，即图中晶胞的$\left(0, 0, \frac{1}{4}\right)$位置，于是 Mo 和 S的坐标分别为

$$Mo(2c):\ \left(\frac{1}{3},\frac{2}{3},\frac{1}{4}\right),\ \left(\frac{2}{3},\frac{1}{3},\frac{3}{4}\right);$$

$$S(4f):\left(\frac{1}{3},\frac{2}{3},z,\right),\ \left(\frac{2}{3},\frac{1}{3},-z\right),$$

$$\left(\frac{1}{3},\frac{2}{3},\frac{1}{2}-z\right),\ \left(\frac{2}{3},\frac{1}{3},\frac{1}{2}+z\right),\ z\approx\frac{1}{8}.$$

为了更清楚地看一看 MoS_2 结构的细节，图 7.26 给出它在三个方向上的投影图示。(a) 图是沿 c 方向的投影，图中黑点表示 Mo 原子，圆圈表示 S 原子，旁边注明的数字表示取 c 轴长度为 100 时这些原子位置的高度。(b) 图是一个S—Mo—S层的投影，高度为 13 和 37 的S 原子在投影图上重合，上下各3个 S 原子

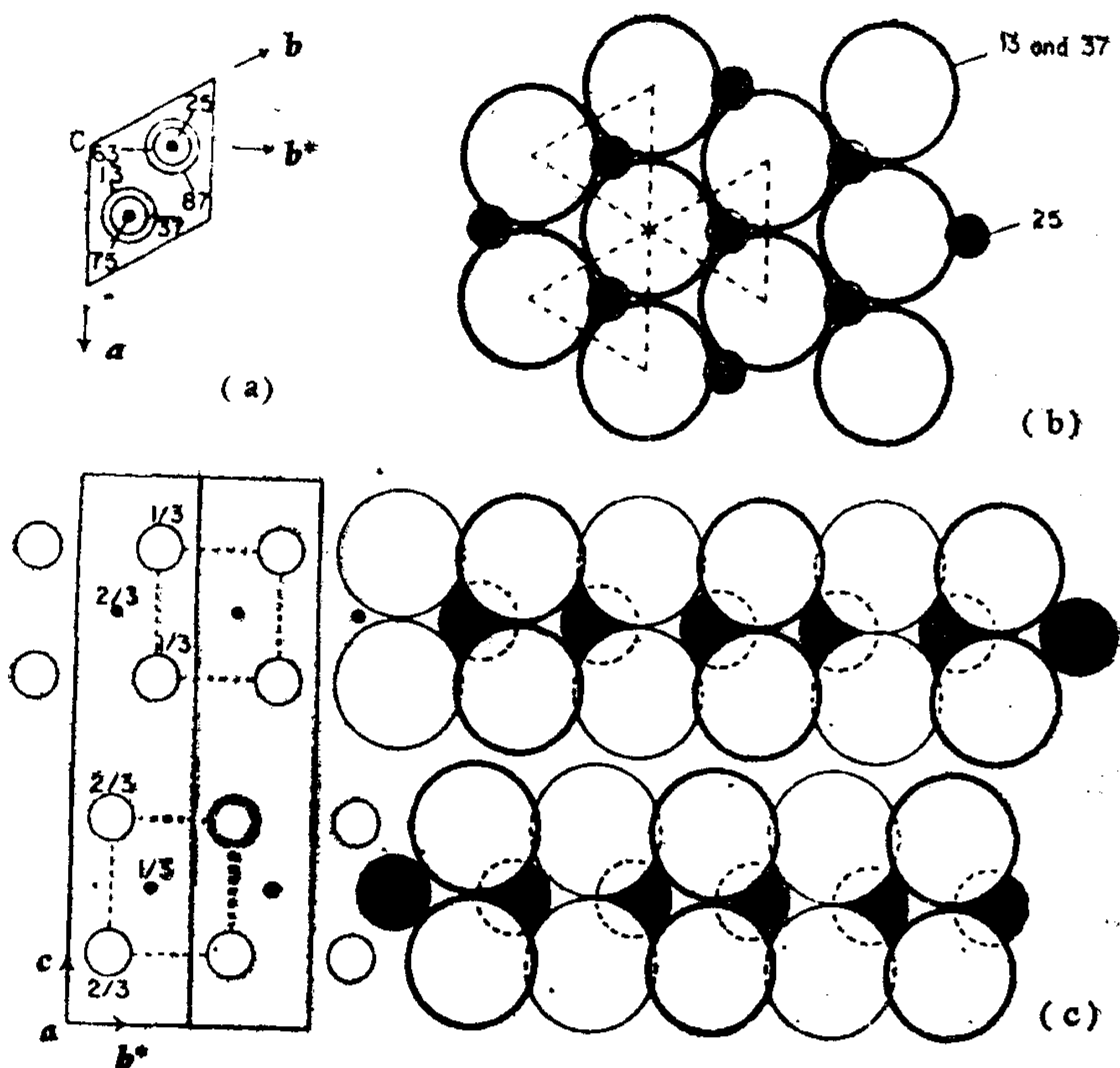


图 7.26 MoS_2 结构的投影图示

构成一个三棱柱，其中有一个高度为25的Mo原子。(c)图是沿 a 方向的投影。左边图给出两个晶胞，其中注明的分数是原子沿 a 轴的坐标，虚线画出三棱柱的轮廓，右边图给出 MoS_2 结构的原子堆垛模型，其中S原子彼此相切，Mo原子填充在S的三棱柱中，满足最密堆垛原则。

以上所述的各种化合物的晶体结构，有由离子构成的离子晶体，如NaCl，CsCl，CaF_2，TiO_2，CdI_2，MoS_2等，有由原子构成的共价晶体，如α-ZnS等，有由金属或半金属原子构成的金属晶体，如NiAs等。作为这些晶体结构单元的质点，都是单独分开地排在各个位置上。除此以外，也有一些晶体，其中作为结构单元的是由若干原子或离子构成的原子团或离子团。下面，我们来介绍两个这样的例子。

图7.27所示是 FeS_2（黄铁矿）的晶体结构。从化学式看，它是 AX_2 型，但其中两个S原子结合成离子团 S_2^{2-}，与 Fe^{2+} 构成与NaCl相似的结构。FeS_2 结构的空间群是No.205 Pa3(T_h^6)，每晶胞有4个Fe原子和8个S原子。Fe原子占有4a位置，S原子占有8c位置。在离子团 S_2^{2-} 中，两个S形成哑铃状，沿晶胞八分之一的小立方体对角线方向放置。由于这个缘故，FeS_2 结构虽然与NaCl结构相似，但它的对称性较低，其空间群是 $Pa3(T_h^6)$ 而不再是 $Fm3m(O_h^5)$。

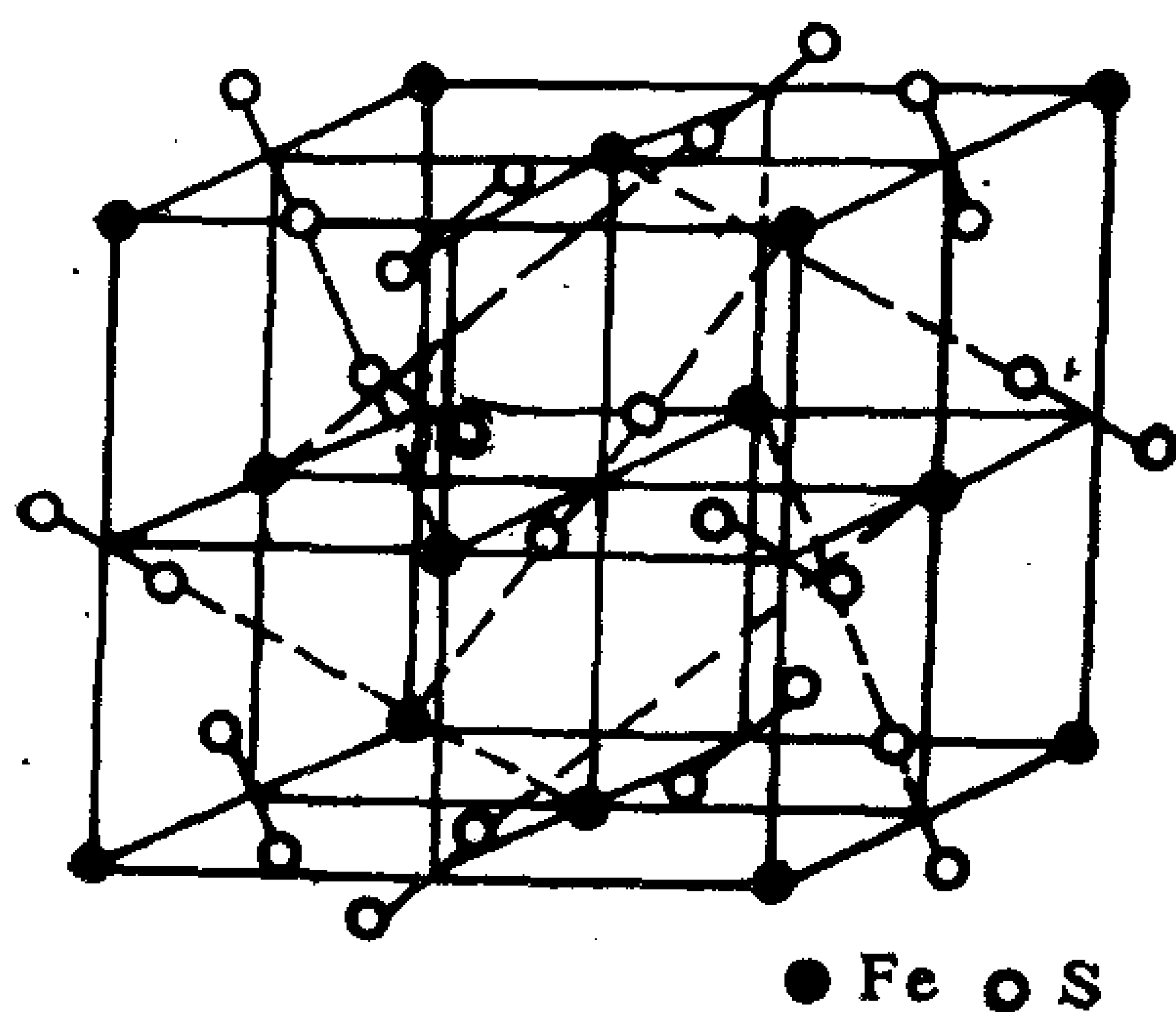


图 7.27 FeS_2 结构

CaC_2 结构也有类似情况，如图7.28所示，其中两个C原子结合成离子团 C_2^{2-}，其中心和 Ca^{2+} 排成与NaCl相似的结构。离子团 C_2^{2-} 呈哑铃状，沿 c 方向排列。由于 C_2^{2-} 的排列破坏了

NaCl 结构的 3 次对称轴，它的对称性也降低了。对此，我们将留作习题请读者去进行讨论。

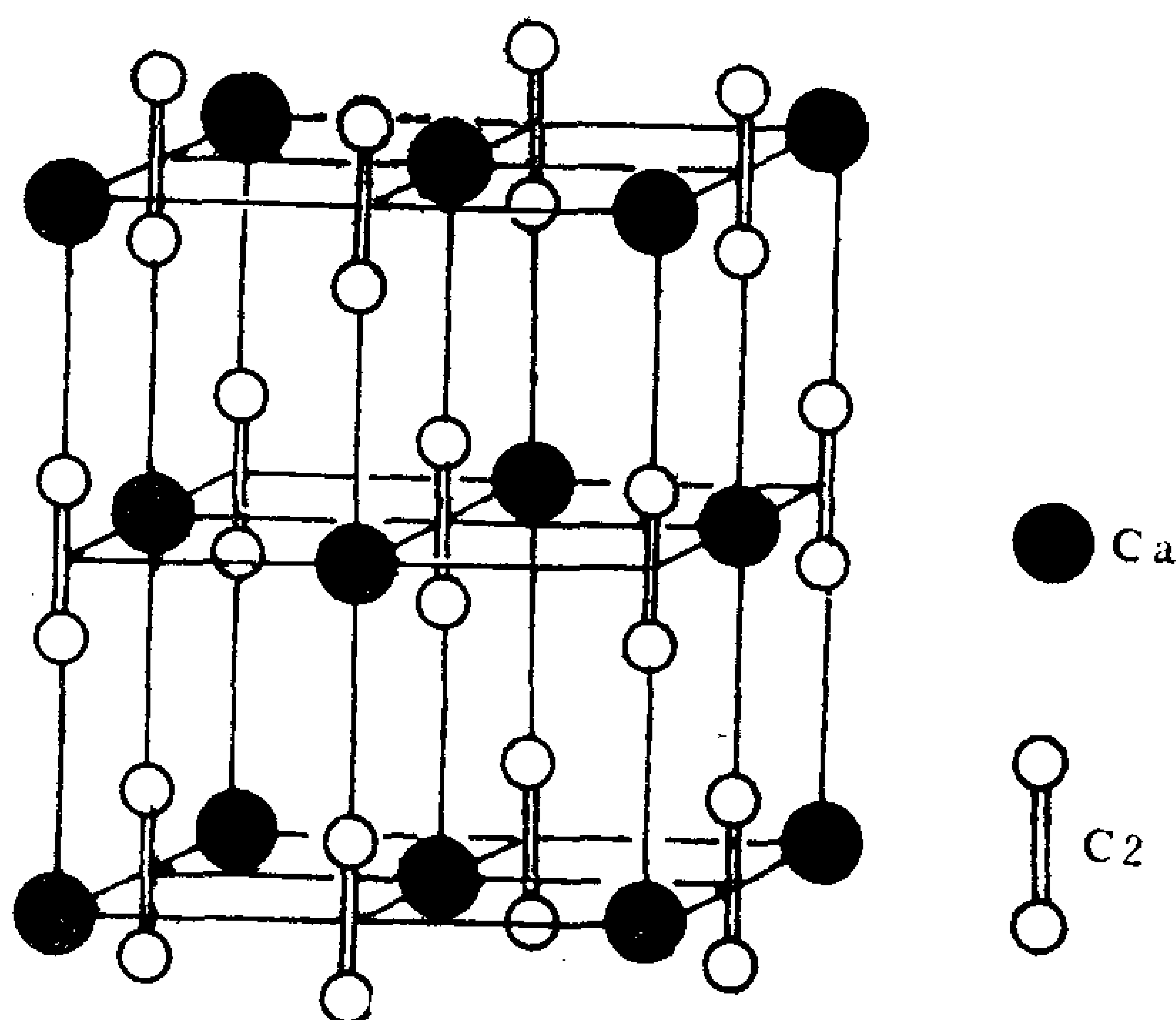
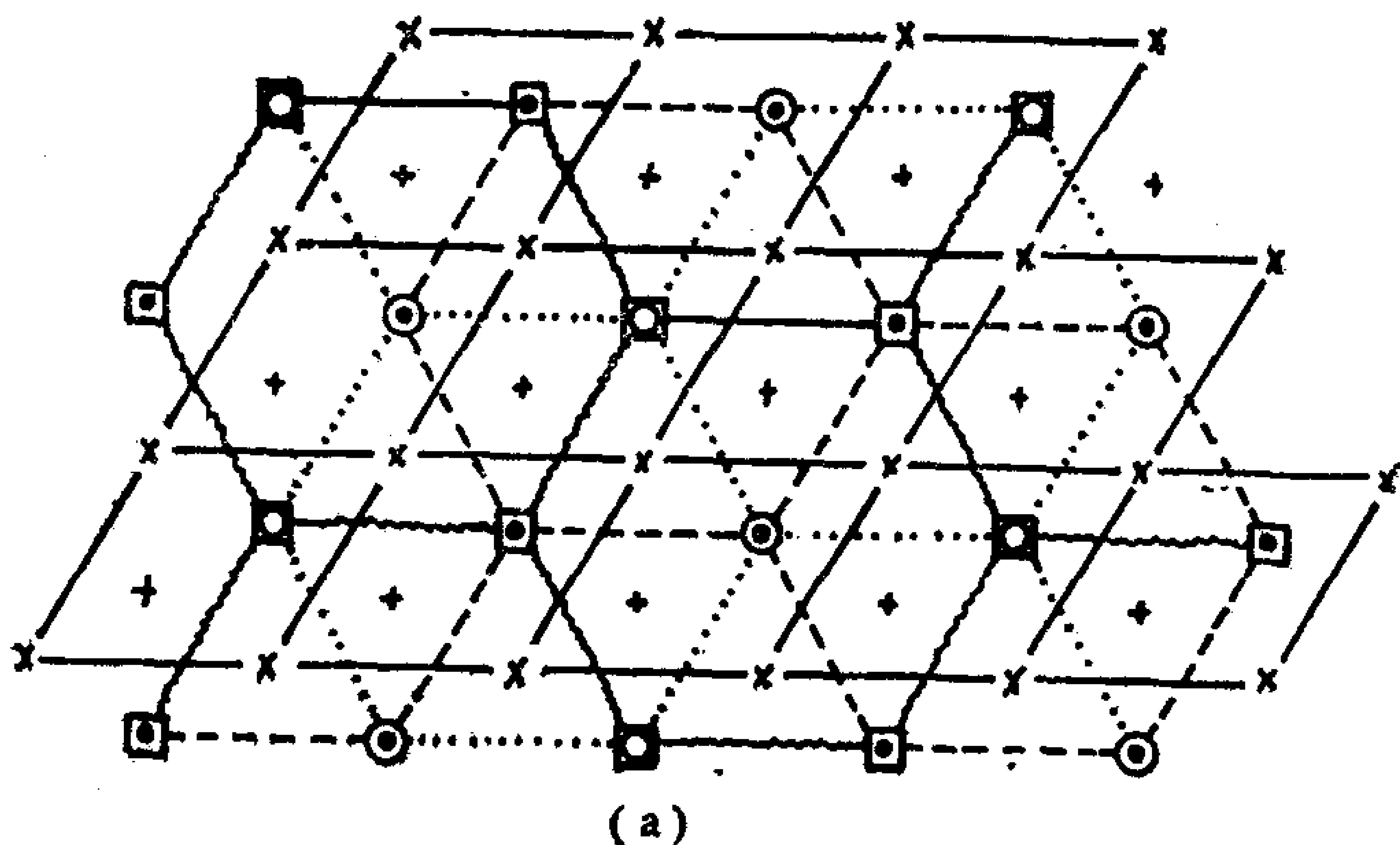


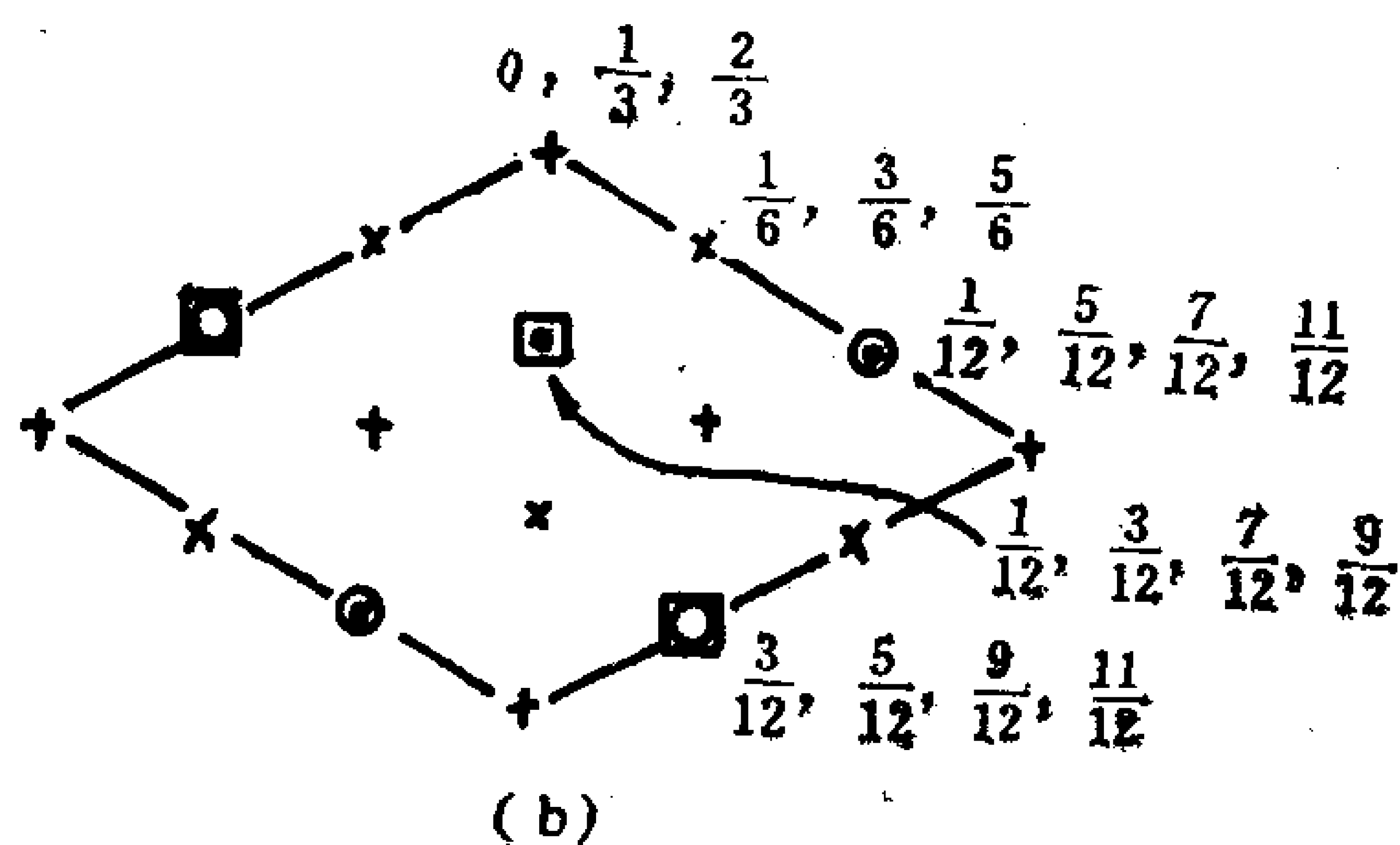
图 7.28 CaC_2 结构

最后，我们再介绍一种常见的（α-Al_2O_3（刚玉）结构，这是 A_2X_3 型化合物。属于此种结构型式的还有 Ga_2O_3，Cr_2O_3，α-Fe_2O_3，V_2O_3，Ti_2O_3 等。α-Al_2O_3 结构的空间群是No. 167$R\bar{3}c$(D_{3d}^6)，从中可以取两种形式的晶胞。在菱形晶胞中，含有 4 个 Al 原子和 6 个 O 原子，即两个 Al_2O_3 分子。在双心三方晶胞中，则含有 6 个 Al_2O_3 分子。图 7.29 所示是 α-Al_2O_3 在六角坐标中沿 **c** 方向的投影。其中"×"号代表高度为 0，$\frac{1}{3}$，$\frac{2}{3}$的 O原子；"+"号代表高度为$\frac{1}{6}$，$\frac{3}{6}$，$\frac{5}{6}$的 O 原子。这些 O 原子排成密排六方，相邻的(0001)密排面之间有八面体空隙。Al 原子就填在八面体空隙位置，但只占有2/3位置。"•"符号代表高度为$\frac{1}{12}$，$\frac{7}{12}$的Al原子；"□"符号代表高度为$\frac{3}{12}$，$\frac{9}{12}$的

Al原子；“。”符号代表高度为$\frac{5}{12}$，$\frac{11}{12}$的Al原子。在每一个Al原子的(0001)面中，Al原子排成与石墨片相同的六方网格，而连续三层Al原子面的六方网孔位置相互错开，其投影构成一个等边三角形的顶点。如果将连续三层Al原子面的排列方式用c_1, c_2, c_3表示，那么α-Al_2O_3结构沿c方向的堆垛次序可表为$Ac_1Bc_2Ac_3Bc_1Ac_2Bc_3$。图7.29(b)给出一个双心晶胞的投影图。查阅《国际表》资料，可知Al原子占有12c位置，位置对称性为点群3(c_3)，O原子占有18 e位置，位置对称性为点群2(C_2)。不过要注意，《国际表》中是选取反演中心为原点，是



(a)



(b)

图 7.29 α-Al_2O_3 结构正投影图

图 7.29(a) 双心晶胞中的 $\left(0, \frac{2}{3}, \frac{1}{4}\right)$ 点，因而《国际表》资料所给出的坐标与此处的坐标有一个相对位移。

7.6 多元化合物晶体结构

多元化合物种类尤其繁多，晶体结构也尤其复杂。不过，人们发现，很多多元化合物的晶体结构可以视为简单的二元化合物结构的衍生结构，从而使讨论大为简化。下面，我们将列举一些具体的例子。

方解石($CaCO_3$)结构是 ABX_3 型化合物，但可以视为 NaCl 结构的衍生结构。从 NaCl 结构出发，将 Na^+ 换成 Ca^{2+}，将 Cl^- 换成 $(CO_3)^{2-}$，使 $(CO_3)^{2-}$ 三角形平面垂直于 [111] 方向，而且使相邻层的 $(CO_3)^{2-}$ 三角形相对转动60°，然后整个地沿 [111] 方向稍为压缩一下即得到方解石结构，如图 7.30。这种结构的空间群为 NO.167 $R\bar{3}c(D_{3d}^6)$，三方 R 点阵，每 R 晶胞含有两个 $CaCO_3$ 分子，Ca 占有 $2b$ 位置，C 占有 $2a$ 位置，O 占有 $6e$ 位置。不过，图 7.30 并不是一个 R 晶胞，甚至不是一个晶胞，如果我们沿纵向看一看它的堆垛层次就会一目了然。Ca^{2+} 离子所排位置是面心立方，令它的堆垛层次为 $abcabc\cdots$，$(CO_3)^{2-}$ 离子团所排位置也是面心立方，但相邻层有不同取向，可令它的堆垛层次为 $AB'CA'BC'AB'C\cdots$，于是方解石的堆垛层次应为 $aCbA'cBaC'bAcB'a\cdots$。可见，这是一种 12 层重复结构，而图 7.30 只画出了 7 层，上下两个 Ca^{2+} 并不是等同点，即不能同时为格点，所以这个图不是一个晶胞。为了找出 R 晶胞，需先考查等同点的分布。若取最下面一个 a 层的 Ca^{2+} 离子位置为原点，则隔一层的 Ca^{2+} 位置才是等同点，所以 R 晶胞的 3 个基矢应是图中的面对角线矢量。由此，我们不难找到 R 晶胞的正确图示。顺便指出，在有些书中，将图 7.30 的图形称为方解

石的“大晶胞”，这是不正确的，因为它不符合晶胞的定义。

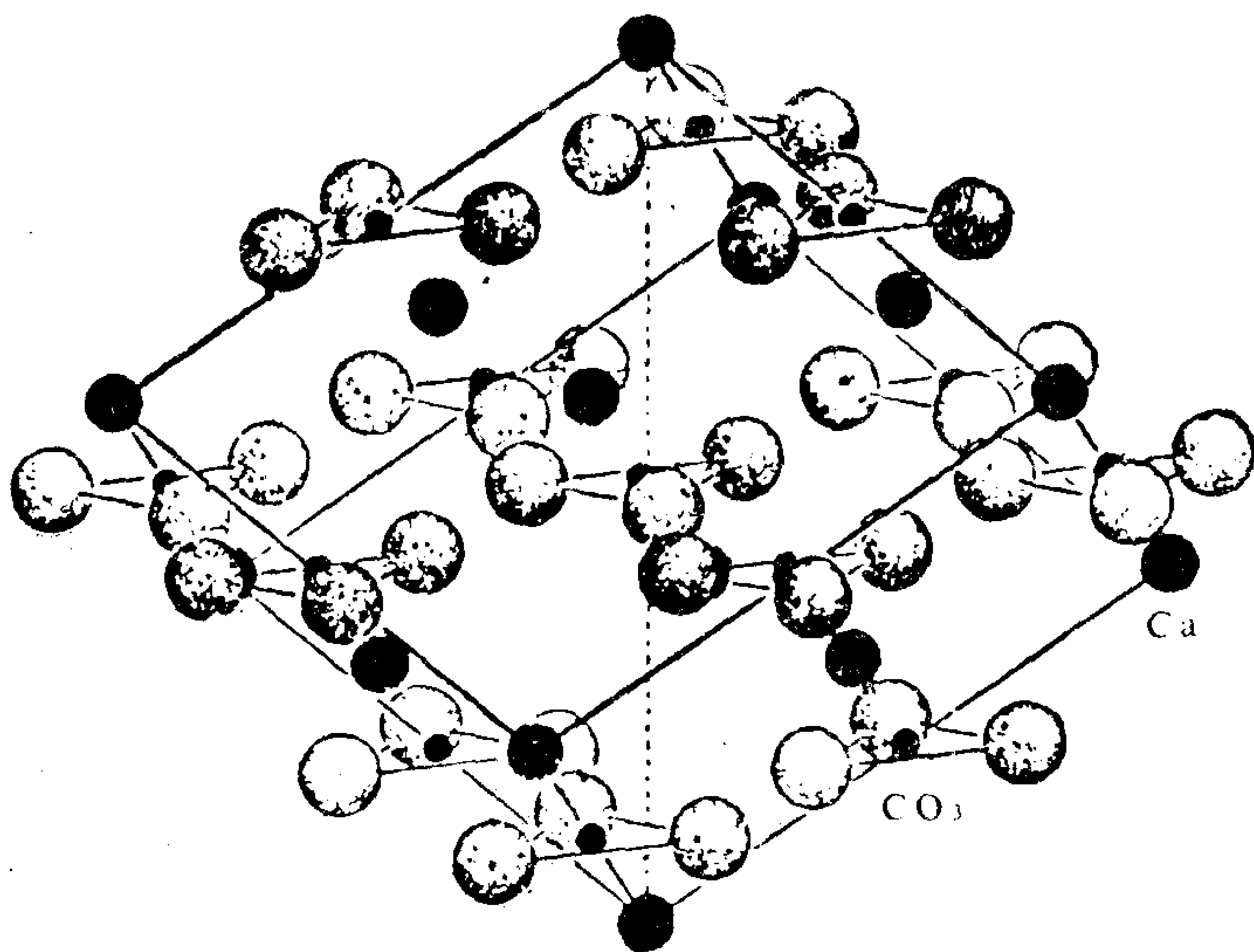


图 7.30 由 NaCl 结构导出方解石（$CaCO_3$）结构

文石($CaCO_3$)是一种与方解石有相同成分的晶体，但有不同的晶体结构，如图 7.31 所示。文石结构可视为 NiAs 结构的衍生结构。我们知道，NiAs 结构的密排面堆垛次序是 $ABAC\cdots$，A 代表 Ni，B 和 C 代表 As。现在，将 B 和 C 面的 As换成Ca^{2+}，将A 面的 Ni 换成$(CO_3)^{2-}$，并使各个$(CO_3)^{2-}$三角形有升有降，使相邻的三角形处于上下两个 A 面中的$(CO_3)^{2-}$三角形相对转过 60°，即得文石结构。此时，由于对称性被降低，文石结构的空间群变为 No.62$Pmcn(D_{2h}^{16})$，属于正交晶系，每晶胞有 4 个$CaCO_3$分子。在此种结构中，每个 Ca 有 9 个O近邻，每个 O 有一个 C 和三个 Ca 近邻，每个 C 有三个 O 近邻。Ca 占有 $4c$ 位置；C 也占有 $4c$ 位置，但有另外一套坐标值；O 占有$4c$ 和 $8d$ 位置，其中 $4c$ 位置的坐标值又与 Ca 和 C 的不同。$4c$ 位置对称性是 $m(\sigma)$，$8d$ 位置对称性是 $1(c_1)$，它们的坐标值中都有可调节参量。

在这一节最后，我们来介绍两种存在范围相当广泛而且富有意义的多元化合物晶体结构，一种是ABX_3型的钙钛矿结构，另一种是AB_2X_4型的尖晶石型结构。

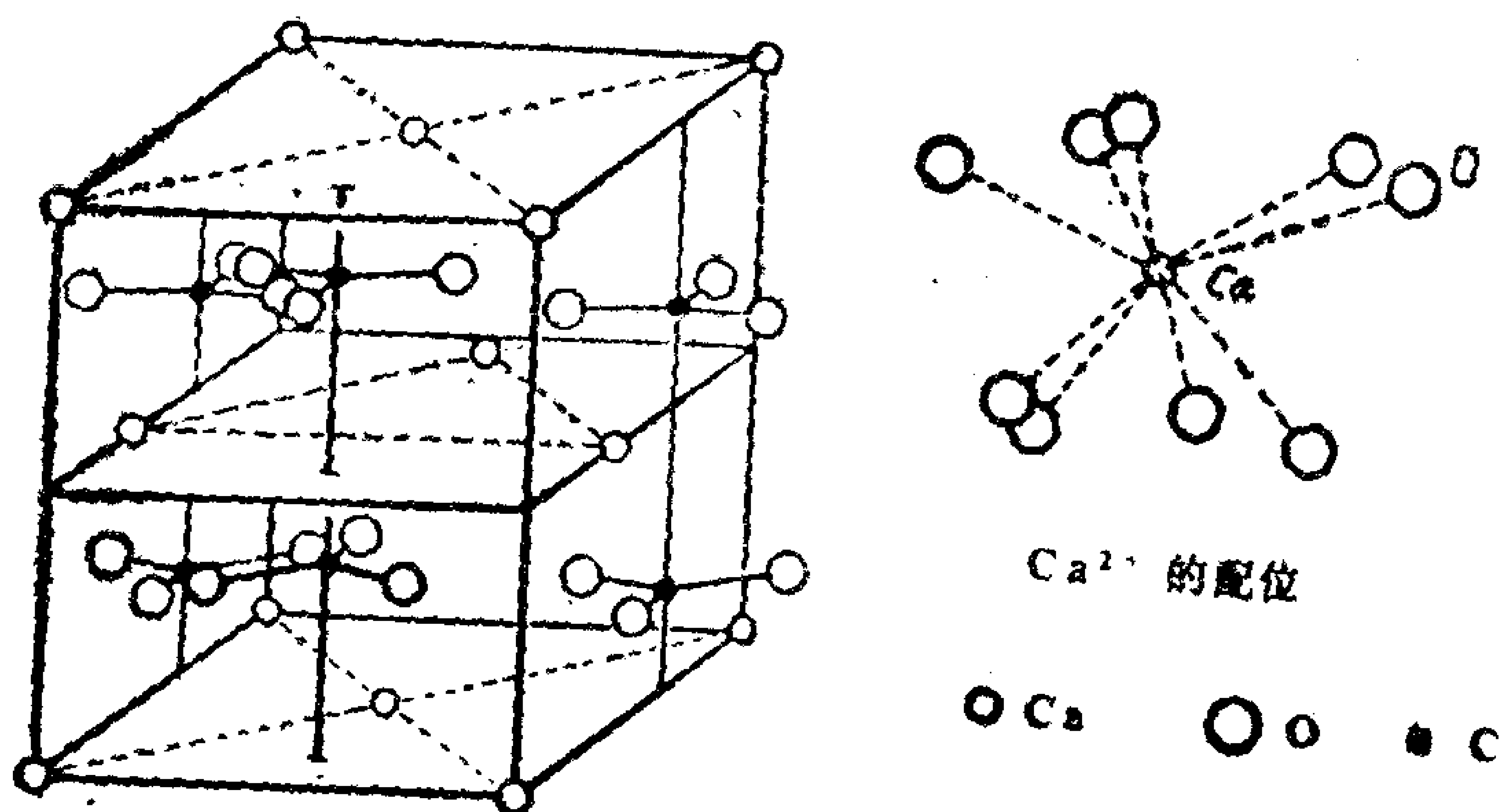


图 7.31　文石($CaCO_3$)结构

钙钛矿结构的化学通式是ABX_3，多数情况下是ABO_3，如$CaTiO_3$，$BaTiO_3$，$SrTiO_3$等。它的高温相理想结构如图7.32所示，其中$(BX_3)^{n-}$八面体排成简单立方，A^{n+}排在它的空隙中。这种结构的空间群是No.221 $Pm3m(O_h^1)$，简单立方点阵，每晶胞含有一个ABX_3分子，A占有$1b$位置，B占有$1a$位置，

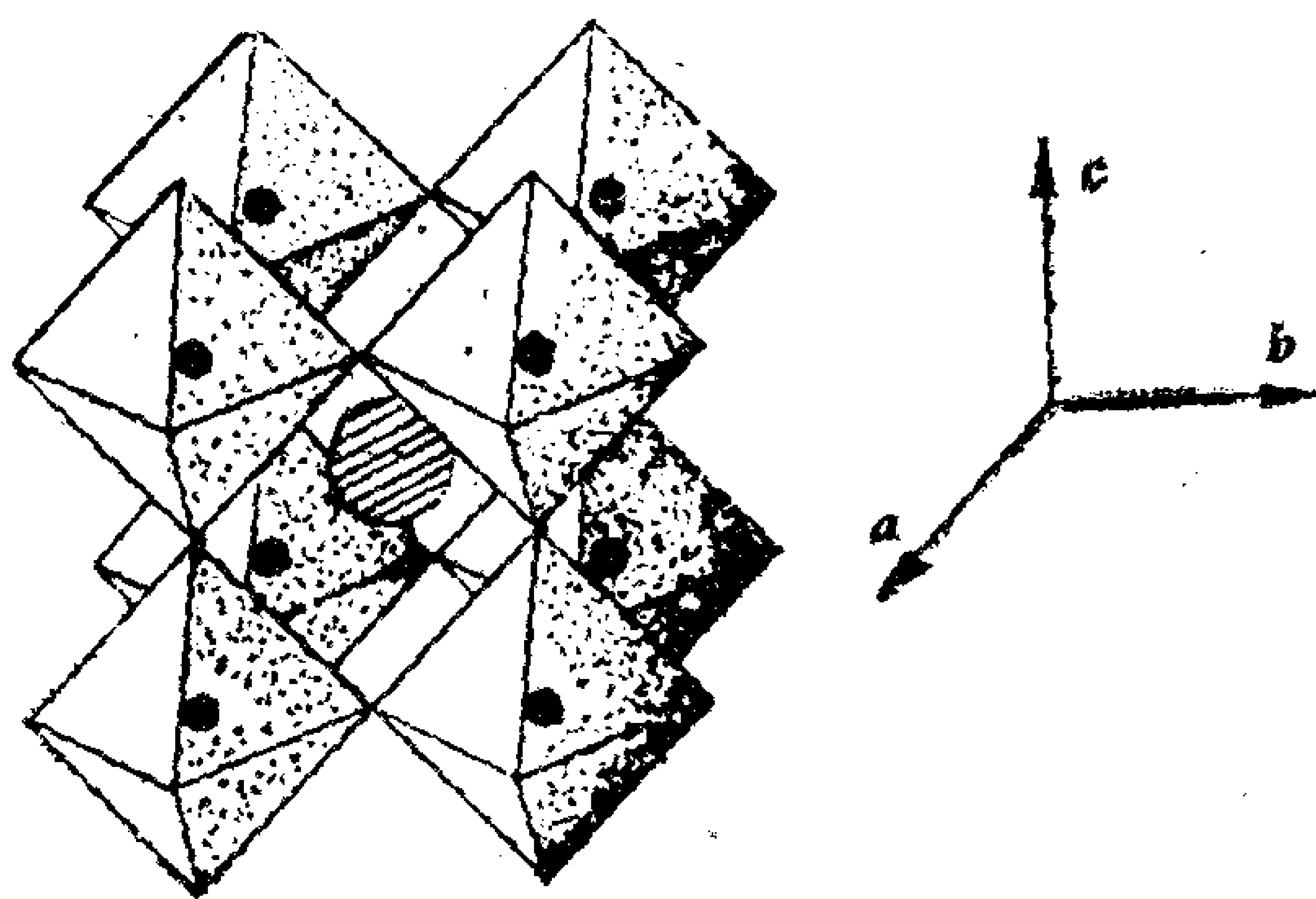


图 7.32　钙钛矿结构

X 占有 $3d$ 位置。图 7.33(a)是另一种图示，这里是将$(BX_3)^{n-}$八面体放在晶胞的中心位置，A 放在晶胞的顶角位置。图7.33(a)和图 7.32 是完全等价的。

有意义的是，这种非常简单的钙钛矿结构却表现出结构相变的许多变体。这些结构变体可分为 3 类：

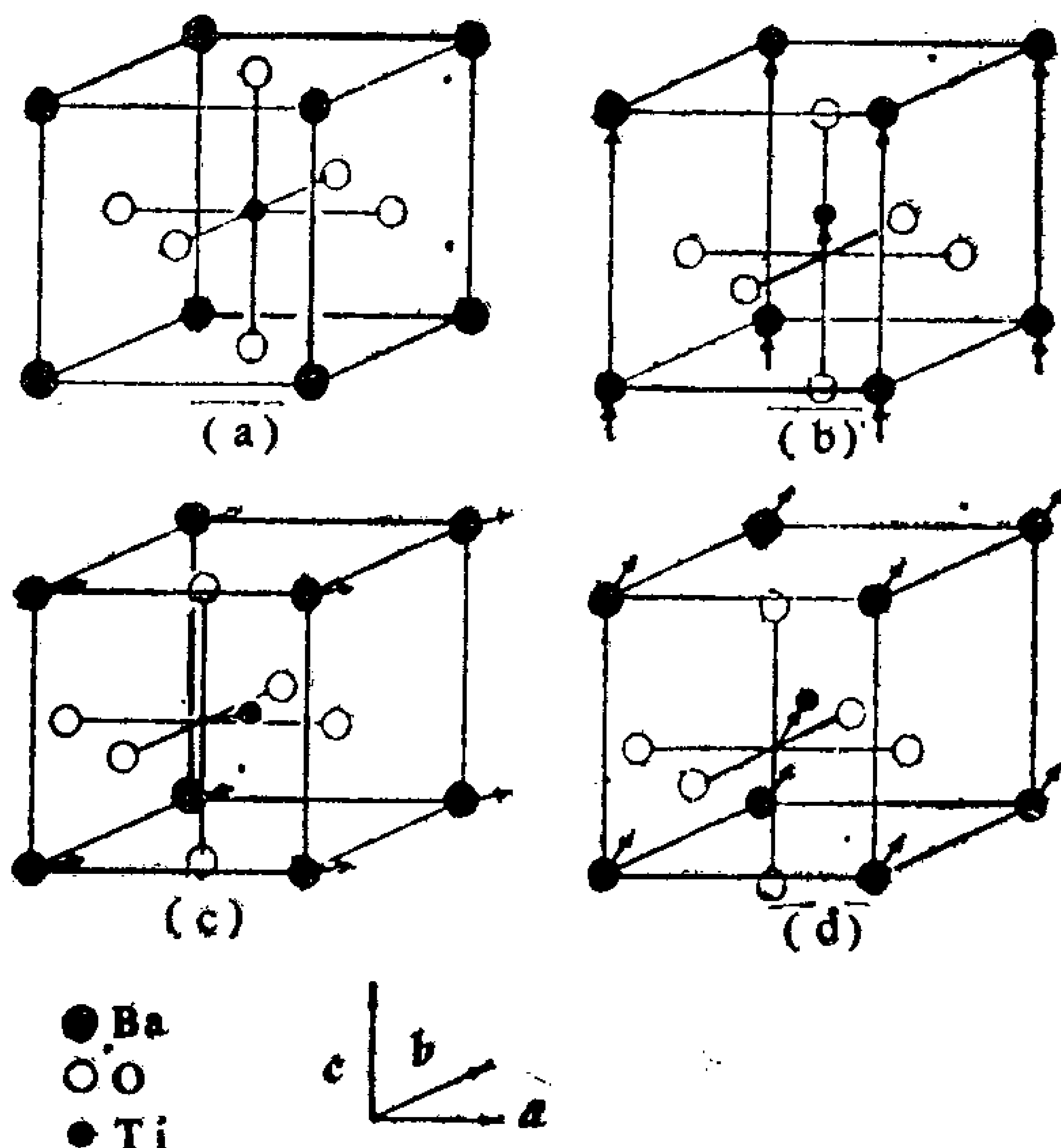


图 7.33 钙钛矿结构中阳离子的位移

（1）阳离子位移；

（2）$(BX_3)^{n-}$八面体扭转；

（3）以上两种效应都有。

第一种情况如图 7.33 所示，例如 $BaTiO_3$，高温相为立方 $Pm3m$ 结构，如图中 (a)，而当温度下降时发生结构相变，Ba 和 Ti 相对于 O 沿[001]方向发生位移，如(b)图。这时，空间群变为 $P4mm(C_{4v}^1)$，四方晶系，Ba 在 $1a$ 位置，Ti 在$1b$ 位置，O_I 在 $1b$ 位置，O_{II} 和 O_{III} 在 $2c$ 位置。原则上说，连续地将位移减小到零，四方结构将变回到立方结构。当然，在位移连续变化

时，对称性的变化却是不连续的。我们不难看出，$P4mm$ 的全部对称操作都包含在 $Pm3m$ 之中，即前者是后者的子群。

进一步降温，阳离子的位移转到[110]方向，如(c)图所示。此时，空间群变为正交晶系的 $C2mm(C_{2v}^{14})$，正交 C 心晶胞。由于 2 次轴在面对角线方向，所以需要重新选取晶胞，如图 7.34 所示。这是 C 心晶胞，新的 $\boldsymbol{a}_0$ 平行于 2 次轴，新的 $\boldsymbol{b}_0$ 和 $\boldsymbol{c}_0$ 垂直于反映面，但 $\boldsymbol{c}_0$ 和 $\boldsymbol{c}$ 一致。我们同样不难看到，$C2mm$ 是 $Pm3m$ 的子群，当位移连续减小到零时，正交相变回到立方相。不过要注意，通过位移的连续变化并不能从正交相直接变到四方相而不经过立方相，即此种情况下的 $C2mm$ 并不是 $P4mm$ 的子群。

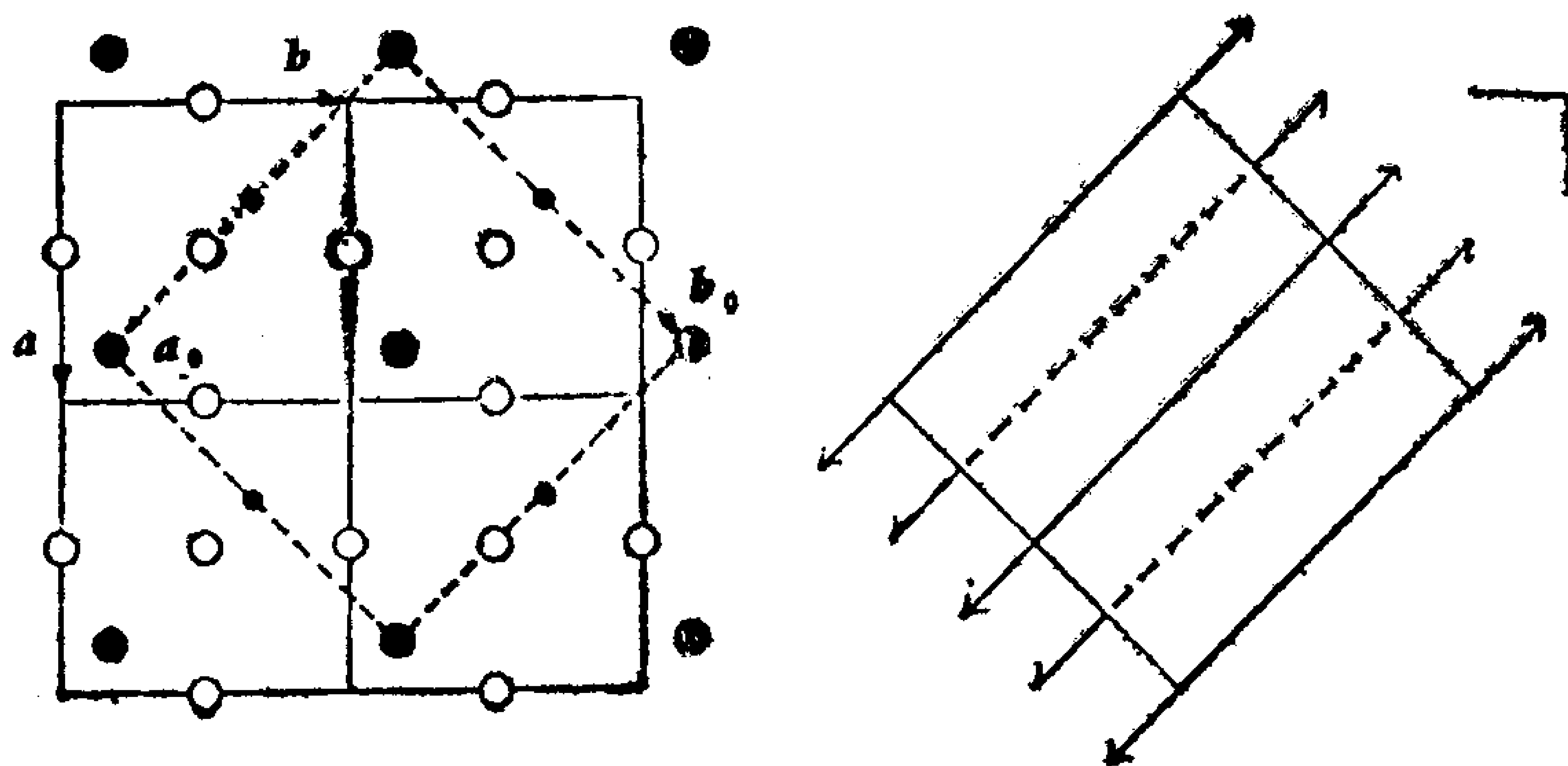


图 7.34 钙钛矿结构中的 C 心晶胞

当温度再下降时，出现最低温相，如图 7.33(d) 所示。此时，阳离子的位移方向是[111]，空间群变为 $R3m$。

$(BX_3)^{n-}$ 八面体扭转的情况可以从 $SrTiO_3$ 中反映出来。如图 7.35 所示，八面体发生绕轴的转动，而相邻的八面体转动方向相反。这种扭转使晶胞的各个轴增长一倍，只剩下唯一的 4 次轴，于是立方相变为四方相，空间群变为 $F4/mmc(D_{4h}^{18})$。当扭转连续减小到零，四方相将变回到立方相，所以 $F4/mmc$ 是 $Pm3m$ 的子群。

表 7.3 列出若干具有钙钛矿结构的化合物，表中第一栏是A和B离子的电价比。

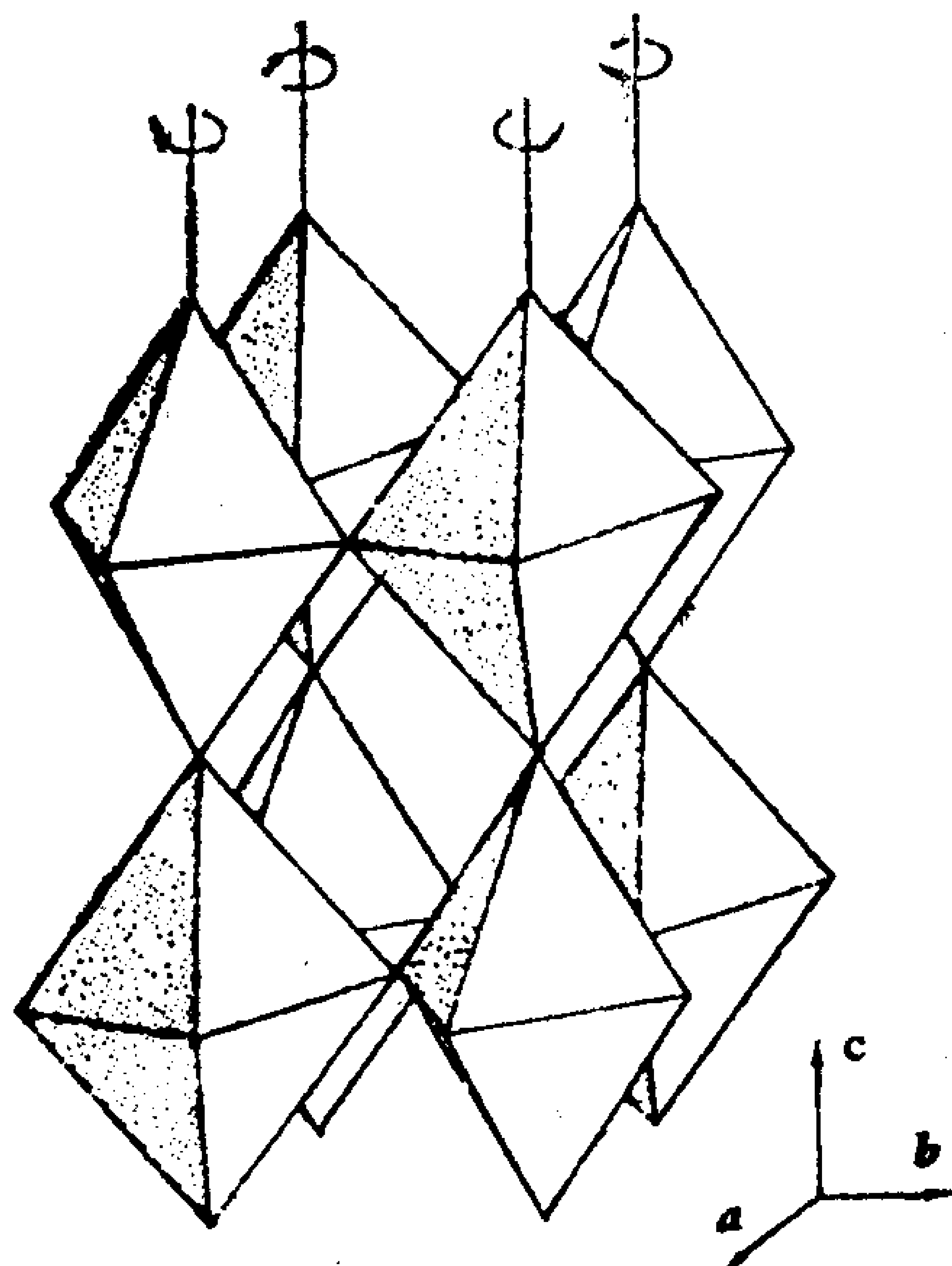


图 7.35 钙钛矿结构中八面体的扭转

尖晶石结构的化学通式是AB_2X_4，多数情况下是AB_2O_4，如$MgAl_2O_4$，$FeCr_2O_4$，$MnFe_2O_4$等。尖晶石结构的空间群为No.227$Fd3m$，属于立方晶系，每晶胞含有8个AB_2X_4分子。在标准的尖晶石结构中，32个X排成立方最密堆积，其中有64个四面体空隙和32个八面体空隙，而8个A填充在四面体空隙中，16个B填充在八面体空隙中。为了表述此种排列方式，可将尖晶石结构式写为$[A]_T[B_2]_OX_4$，此处下标“T”和“O”分别代表四面体和八面体空隙位置。例如，$MgAl_2O_4$可写为$[Mg^{2+}]_T[Al_2^{3+}]_OO_4$，由此我们还看到两种金属离子的电价比是2：3。在有些化合物中，半数的B和A换了位置，变成$[B]_T[A,B]_OX_4$，这称为反尖晶石结构。

图7.36(a)是尖晶石$MgAl_2O_4$结构的一个晶胞。O^{2-}离子

表 7.3 钙钛矿型化合物

1 : 2	$NaMgF_3$	$NaZnF_3$	$NaMnF_3$		$NaNbO_3F$	
	$KCaF_3$	$KCdF_3$	$KMgF_3$	$KCoF_3$	$KNiF_3$	$KCoF_3$
	$KCuF_3$	$KZnF_3$				
	$RbCaF_3$	$RbZnF_3$	$RbMnF_3$			
	$CsMgF_3$	$CsPbF_3$	$CsZnF_3$	$CsCdCl_3$	$CsHgCl_3$	$CsPbBr_3$
	$CsHgBr_3$					
	$HgNiF_3$	$AgZnF_3$	$TlCoF_3$			
1 : 5	$LiWO_3$	$LiUO_3$				
	$NaIO_3$	$NaNbO_3$	$NaTaO_3$	$NaWO_3$		
	$KNbO_3$	$KTaO_3$	KIO_3			
	$RbIO_3$	$TlIO_3$				
2 : 4	$MgCeO_3$					
	$CaCeO_3$	$CaSnO_3$	$CaZrO_3$	$CaThO_3$	$CaTiO_3$	$CaVO_3$
	$SrCoO_3$	$SrFeO_3$	$SrMoO_3$	$SrSnO_3$	$SrTiO_3$	$SrZrO_3$
	$BaSnO_3$	$BaZrO_3$	$BaThO_3$	$BaCeO_3$	$BaMoO_3$	$BaFeO_3$
	$BaTiO_3$	$BaUO_3$	$BaPbO_3$	$BaTiS_3$	$BaZrS_3$	

续表 7.3

	$CdSnO_3$	$CdTiO_3$	$CdThO_3$			
	$PbCeO_3$	$PbThO_3$	$PbTiO_3$	$PbZrO_3$	$PbSnO_3$	
3 ∶ 3	$LnFeO_3$	$LnAlO_3$	$LnCrO_3$	$LnGaO_3$	$LnInO_3$	$LnMnO_3$
	$BiFeO_3$	$BiAlO_3$	$BiCrO_3$			
	$(Ln_2\square)Ti_3O_9$					

表中n表示镧系元素及钇

表 7.4 各种尖晶石结构化合物

2 ∶ 1	$NiLi_2F_4$	$BeLi_2F_4$	$MoNa_2F_4$	$ZnK_2(CN)_4$	$CdK_2(CN)_4$
2 ∶ 3 （标准型）	$CdCr_2O_4$	$CdCr_2S_4$	$CdCr_2Se_4$	$CdFe_2O_4$	$CdIn_2O_4$
	$CdIn_2S_4$	$CdGe_2O_4$	$CdMn_2O_4$	$CoAl_2O_4$	$CoCr_2O_4$
	$CoCr_2S_4$	$CoMn_2O_4$	CoV_2O_4	$CuCr_2O_4$	$CuCr_2S_4$
	$CuCr_2Se_4$	$CuCr_2Te_4$	$CuMn_2O_4$	CuV_2S_4	$CuTi_2S_4$
	$FeCr_2O_4$	$FeCr_2S_4$	$FeAl_2O_4$	$FeNi_2O_4$	FeV_2O_4
	$MgAl_2O_4$	$MgCr_2O_4$	$MgMn_2O_4$	$MgTi_2O_4$	MgV_2O_4
	$MnCr_2O_4$	$MnCr_2S_4$	MnV_2O_4	$MnTi_2O_4$	$NiCr_2O_4$

续表 7.4

2：3（标准型）	$ZnAl_2O_4$	$ZnAl_2S_4$	$ZnCr_2O_4$	$ZnCr_2S_4$	$ZnCr_2Se_4$
	$ZnCo_2O_4$	$ZnFe_2O_4$	$ZnGa_2O_4$	$ZnMn_2O_4$	ZnV_2O_4
2：3（反　型）	$CoFe_2O_4$	*$CoGa_2O_4$	$CoIn_2O_4$	$CoIn_2S_4$	*$CuAl_2O_4$
	$CuCo_2O_4$	$CuCo_2S_4$	$CuGa_2O_4$	$CuFe_2O_4$	$FeCo_2O_4$
	$FeGa_2O_4$	$FeIn_2O_4$	$FeIn_2S_4$	*$FeMn_2O_4$	*$MgFe_2O_4$
	*$MgGa_2O_4$	$MgIn_2O_4$	$MgIn_2S_4$	*$MnAl_2O_4$	*$MnFe_2O_4$
	*$MnGa_2O_4$	$MnIn_2O_4$	*$MnIn_2S_4$	*$NiAl_2O_4$	$NiCo_2O_4$
	$NiFe_2O_4$	$NiGa_2O_4$	$NiIn_2O_4$	$NiIn_2S_4$	$NiMn_2O_4$
	NiV_2O_4	$CrAl_2S_4$	$CrAl_2S_4$	$CrIn_2S_4$	
4：2（标准型）	$GeCo_2O_4$	$GeFe_2O_4$	$GeNi_2O_4$	$SiNi_2O_4$（高压）	
4：2（反　型）	$SnMg_2O_4$	$SnCo_2O_4$	$SnMn_2O_4$	$SnZn_2O_4$	VCo_2O_4
	VMg_2O_4	*VMn_2O_4	VZn_2O_4	$TiCo_2O_4$	$TiMg_2O_4$
	$TiFe_2O_4$	$TiMn_2O_4$	$TiZn_2O_4$	*$MoFe_2O_4$	
6：1（标准型）	$MoNa_2O_4$	WNa_2O_4	$MoAg_2O_4$		

* 带"*"号者为部分反型

排成立方最密堆积，整个晶胞中有32个O^{2-}离子，分成4层装在晶胞的立方体之中。Al^{3+}离子是这样排列的：在每一个紧靠

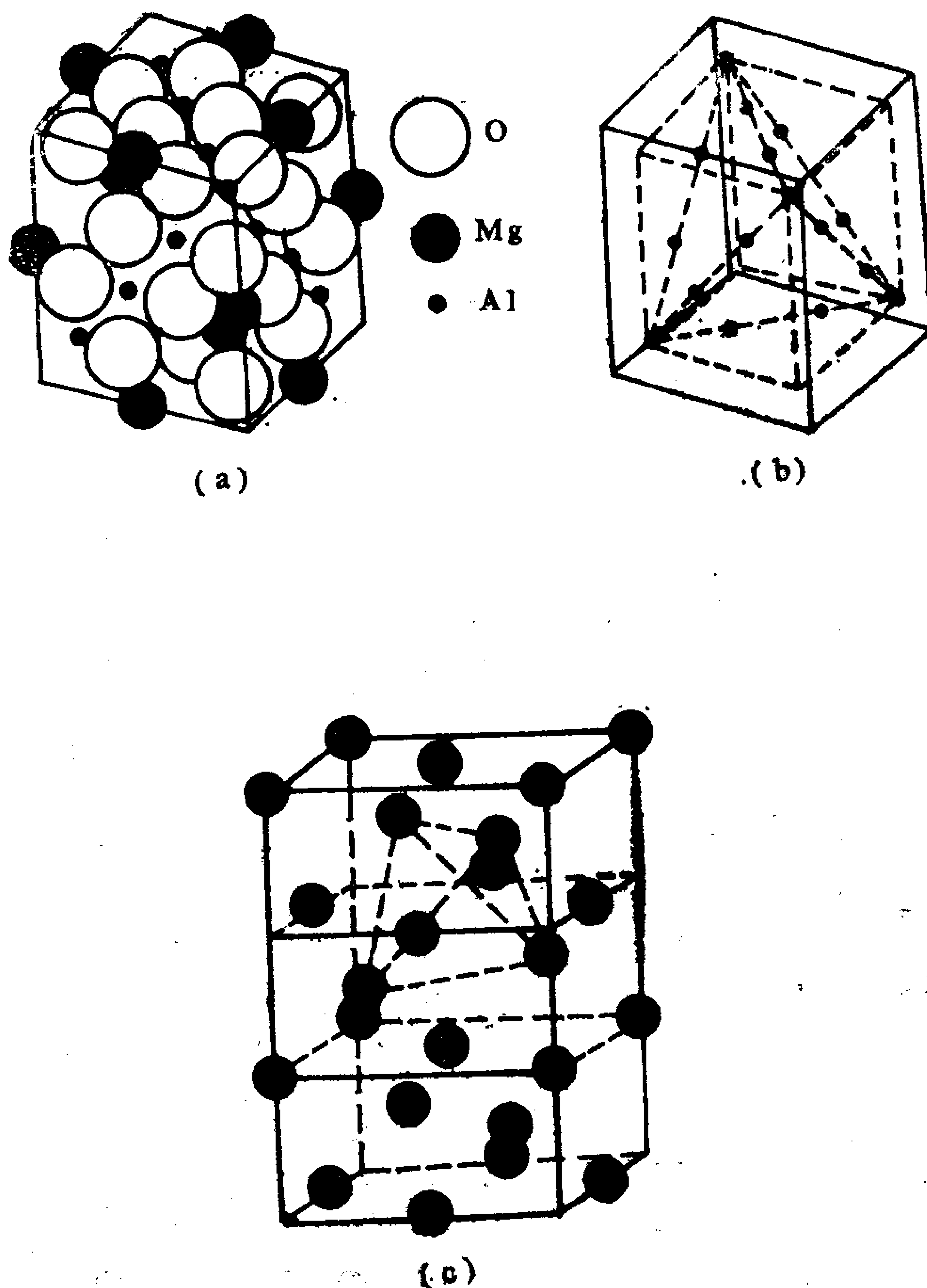


图 7.36 $MgAl_2O_4$结构

晶胞表面的氧离子面上，沿对角线方向排4个Al^{3+}离子，而在顶角上共用一个Al^{3+}离子。如果将Al^{3+}离子的排列位置单独作图，则如(b)图所示，16个Al^{3+}离子排成一个正四面体。Mg^{2+}离子的排列位置具有金刚石结构形式，单独作图则如(c)图所示。

为了看清楚 Mg^{2+} 离子的排列，我们特在图中多画出半个晶胞。最后，查阅《国际表》资料，立即可以写出各种离子所占有的乌科夫位置：Mg^{2+} 占有 $8a$ 位置，Al^{3+} 占有 $16c$ 位置，O^{2-} 占有 $32e$ 位置。

很多具有尖晶石结构的晶体是铁氧体磁性材料，在工业上有广泛应用。人类早就发现的天然磁石 Fe_3O_4 就是一种具有尖晶石结构的铁氧体，它的结构式可表为 $[Fe^{2+}]_T[Fe_2^{3+}]_O O_4$，实际上是 FeO 和 Fe_2O_3 的复合氧化物。

表 7.4 列出若干具有尖晶石结构的化合物，其中第一栏为 A 和 B 离子的电价比。

7.7 习 题

1）从等效点之间关系，证明空间群 $Fddd(D_{2h}^{24})$ 的完全国际符号为 $F\frac{2}{d}\frac{2}{d}\frac{2}{d}$。

2）对于空间群 $I4/m(C_{4h}^{5})$，在晶胞的立体图中标出乌科夫符号为 a, b, c, d, e 的位置。

3）选取适当方向，作出空间群投影图，说明 $Aba2$，$B2cb$ 和 $Cc2a$ 为同一种空间群，并且指出它们之间坐标轴的转换关系。

4）等径球堆积成以下结构（不一定是最密堆积），试求其堆积系数，即所占体积与总体积之比：（1）简单立方；（2）体心立方；（3）面心立方；（4）密积六方（即二层重复密堆结构）。

5）在等径球最密堆积结构的八面体空隙和四面体空隙中可填入较小的球，试求填隙小球和大球的半径比。

6）按等径球最密堆积模型，求密排六方结构的轴比 c/a。

7）参阅图7.11所示Mg型结构，(1)如果两个原子占有 $2c$ 位

置，试在图中画出《国际表》资料所规定的晶胞位置；（2）如果两个原子占有 $2d$ 位置又如何？（3）两个原子所占有位置为什么不是 $2b$ 位置？

8）参阅图 7.13 所示石墨结构。（1）作出以反演中心为原点的晶胞，使 4 个原子占有 $2b$ 和 $2c$ 位置；（2）4 个原子也可以认为占有 $2b$ 和 $2d$ 位置，试作出此时的晶胞图形。

9）已知 Sn 的高温相为白锡，低温相为灰锡。白锡结构的晶胞参量为 $a=5.82$ Å，$c=3.17$ Å。灰锡具有金刚石结构，晶胞参量为 $a=6.46$ Å。当温度降低时，白锡转变为灰锡。（1）从对称性的对应关系，说明它是通过单向伸长而发生相变的；（2）计算相变前后体积的变化率（提示：从金刚石结构中取一个四方体心晶胞）。

10）试以反演中心为原点，写出空间群 $Fd3m(O_h^7)$ 中 $32e$ 位置的坐标。

11）α-ZnS 和 β-ZnS 是同一种化合物的两种晶体结构，试比较它们的相同点和不同点。若在两种结构中，S—Zn键长均为2.35 Å，试求两种结构的晶胞常数。

12）讨论 CaC_2 结构的空间群，查阅《国际表》资料，指出其中 Ca 和 C 所占有位置的位置对称性、乌科夫符号和坐标。

13）选取大小半径比为 1 ∶ 0.41 的两种球体，试自己动手制作一个 α-Al_2O_3 结构模型。

14）参阅图 7.30，作出方解石结构的 R 晶胞图示，并证明其 R 晶胞体积是图 7.30 图形体积的两倍。

15）钙钛矿结构在中等温度时为正交 C 心晶胞，假定阳离子位移距离为 S，试绘出其立体图示，写出各种原子在晶胞中的坐标。

16）证明：钙钛矿结构中阳离子沿 [111] 方向位移时，空间群变为 $R3m$。

17）参阅图 7.36，讨论尖晶石结构中 Mg，Al，O 各离子

的位置对称性，给出其乌科夫符号和坐标值，并与《国际表》资料比较。

18）已知某种晶体$a \neq b \neq c$，$\alpha = \beta = \gamma = 90°$，有同种原子排在下列位置：

(0.29, 0.04, 0.22)，(−0.29, −0.04, −0.22)，

(0.79, 0.46, 0.28)，(0.21, 0.54, 0.72)，

(−0.29, 0.54, −0.22)，(0.29, 0.46, 0.22)，

(0.21, −0.04, 0.72)，(0.79, 0.04, 0.28)。

试确定这种晶体的空间群。

8 空间群的推导

8.1 空间群的点群和商群

关于空间群的点群和空间群的商群，我们已在前面做过介绍。现在，在讨论空间群的推导之前，我们需要再次强调这两个概念的重要性。

为什么要引入空间群的点群这一概念？主要有两方面原因。从宏观上看，晶体的宏观物理性质至少具有此种晶体的空间群点群的对称性，这就是晶体物理学中称为“诺伊曼(Neumann)原理”的一条基本原理。在测量宏观性质时，我们不可能指望检测出微观上平移的效果。此时，只有旋转操作部分涉及晶体从微观到宏观的所有方向上的性质。即是说，所有非点式操作$\{R|\boldsymbol{\tau}\}$只表现为$\{R|\mathbf{0}\}$的效果，因而空间群在宏观物理性质上只表现为空间群点群的效果。一个例外是旋光性，它可以表现出非点式操作的效果，这是因为光波从一个晶胞向下一个晶胞传播的过程中，沿传播方向的螺旋操作会使光波偏振面发生偏转，从而产生旋光性。

引入空间群点群这一概念的另一方面原因是它同空间群商群的密切联系。我们曾指出，平移群T是空间群G的不变子群，于是可求得空间群G关于平移群T的商群G/T。空间群的商群有h个元素，每个元素是一个傍集。这h个傍集是：$\{E|\mathbf{0}\}T$，$\{R_2|\boldsymbol{\tau}_2\}T,\cdots,\{R_h|\boldsymbol{\tau}_h\}T$，而其中$\{E|\mathbf{0}\},\{R_2|\boldsymbol{\tau}_2\},\cdots,\{R_h|\boldsymbol{\tau}_h\}$共$h$个操作称为空间群的基本对称操作。由此排除平移成分，则是h个点式操作，$\{E,R_2,\cdots,R_h\}$组成的点群G_p，而且，空间

群的点群 G_p 一定是 32 种晶体学点群之一。

一个重要的基本定理指出，空间群的商群 G/T 和空间群的点群 G_p 是同构的，即它们的元素以及元素之间乘法有一一对应关系。

于是，将上述由空间群到点群的思路反过来，我们找到一种推导空间群的方法。即，由某一点群出发，考虑将其中某些点式操作$\{R_i|\mathbf{0}\}$换为非点式操作$\{R_i|\boldsymbol{\tau}_i\}$的可能性，由此导出与此点群对应的某一种空间群的基本对称操作。最后，这一空间群的全部对称操作可以由以下商集给出

$$G=\{E|\mathbf{0}\}T+\{R_2|\boldsymbol{\tau}_2\}T+\cdots+\{R_h|\boldsymbol{\tau}_h\}T. \qquad (8.1)$$

于是，推导空间群的关键归结为找出与$\{R_i|\mathbf{0}\}$对应的$\{R_i|\boldsymbol{\tau}_i\}$。当然，对于点式空间群的推导，并不需要在点群的点式对称操作中引入分数平移，而将点式对称操作和平移群结合就可以了。我们在 6.4 节中正是这样做的。复杂的问题在于非点式空间群的推导。在 6.4 节以后的各节中，我们列举了一些例子，对各种晶系的非点式空间群做了比较详细的介绍。在那里，我们通过等效点系的配置和矩阵方法的运算，使我们看到如何从$\{R_i|\mathbf{0}\}$引入$\{R_i|\boldsymbol{\tau}_i\}$，进而导出空间群的一般等效点系和全部对称要素的过程。无疑这是一种有效的推导空间群的方法，虽然它在数学上不是一种严格的方法。

在本章中，我们将再介绍两种推导空间群的方法。一种方法是由对称要素的可能组合，讨论各种晶系中可能有哪些空间群；另一种方法是根据群论原理用半直积方法导出空间群。

8.2 对称要素组合定理

在第 3 章中，我们曾介绍了点式对称要素的组合定理。现在，我们继续介绍与非点式对称要素有关的组合定理。

定理 6 将旋转轴和空间点阵组合，旋转轴一定平行于某一

格点直线和垂直于某一格点平面。

这个定理的证明并不难。实际上，定理的第一部分就是第4章的习题1）；第二部分就是我们讨论晶轴矢量坐标系的结果。

定理 7 将反映面和空间点阵组合，反映面一定垂直于某一格点直线和平行于某一格点平面。

这一定理的证明也很容易，请读者作为习题给出它的证明。

定理 8 旋转轴 $n(C_n)$ 和与其垂直的格矢 $\boldsymbol{t}$ 组合，一定导出另一个与 $n(C_n)$ 平行的、位于 $\boldsymbol{t}$ 的中垂线上的、同轴次的旋转轴 $n(C_n)$。

证明 采用赛兹算符，将 $n(C_n)$ 和 $\boldsymbol{t}$ 分别表为 $\{n|\boldsymbol{0}\}$ 和 $\{1|\boldsymbol{t}\}$，则其组合结果为

$$\{1|\boldsymbol{t}\}\{n|\boldsymbol{0}\}=\{n|\boldsymbol{t}\}. \tag{8.2}$$

由于 $\boldsymbol{t}$ 垂直于旋转轴，所以 $\boldsymbol{t}$ 应为附加位移 $\boldsymbol{\tau}'$，即 $\{n|\boldsymbol{t}\}$ 仍为 n 次旋转轴，但不在原来位置。取直角坐标系，令 $\{n|\boldsymbol{0}\}$ 通过原点并沿 $\boldsymbol{c}$ 轴方向，$\boldsymbol{t}=(t,0,0)$ 沿 x 方向，则新产生的旋转轴到原点的矢矩 $\boldsymbol{d}$ 可取为 $\boldsymbol{d}=(d_1,d_2,0)$ 在 xy 平面内。于是，由公式 $\boldsymbol{\tau}'=\boldsymbol{d}-R\boldsymbol{d}$ 可求出 $\boldsymbol{d}$。令旋转轴的基转角为 α，则可具体写出矩阵式

$$\begin{bmatrix} t \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix}=\begin{bmatrix} d_1 \\ d_2 \\ 0 \end{bmatrix}-\begin{bmatrix} \cos\alpha & -\sin\alpha & 0 \\ \sin\alpha & \cos\alpha & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}\begin{bmatrix} d_1 \\ d_2 \\ 0 \end{bmatrix}. \tag{8.3}$$

由此得

$$\left.\begin{aligned} t&=d_1(1-\cos\alpha)+d_2\sin\alpha, \\ 0&=-d_1\sin\alpha+d_2(1-\cos\alpha). \end{aligned}\right\} \tag{8.4}$$

解之得

$$d_1=t/2, \quad d_2=(t/2)\mathrm{tg}(\alpha/2). \tag{8.5}$$

这正是位于 $\boldsymbol{t}$ 的中垂线上基转角为 α 的旋转轴位置，如图 8.1 所示。于是定理 8 得证。

推论 1 螺旋轴$\{n|\boldsymbol{\tau}\}$和与其垂直的格矢$\{1|\boldsymbol{t}\}$组合，一定导出另一个与其平行的、位于$\boldsymbol{t}$中垂线上的、同轴次的螺旋轴$\{n|\boldsymbol{\tau}\}$。

推论 2 螺旋轴$\{n|\boldsymbol{\tau}\}$和任一格矢$\{1|\boldsymbol{t}\}$组合，此处$\boldsymbol{t}=\boldsymbol{t}_{\perp}+\boldsymbol{t}_{\parallel}$，$\boldsymbol{t}_{\perp}$和$\boldsymbol{t}_{\parallel}$分别垂直于和平行于螺旋轴的轴方向，则一定导出另一个与其平行的、位于$\boldsymbol{t}_{\perp}$中垂线上的新的螺旋轴$\{n|\boldsymbol{\tau}_1\}$，其中$\boldsymbol{\tau}_1=\boldsymbol{\tau}+\boldsymbol{t}_{\parallel}$。

图 8.1 定理 8 的证明

推论 3 旋转轴$\{n|0\}$与任一格矢$\{1|\boldsymbol{t}\}$组合，若旋转操作连续进行k次($k<n$)，则一定导出与其平行的、位于$\boldsymbol{t}_{\perp}$中垂线上的新的螺旋轴$\{n^{(k)}|\boldsymbol{t}_{\parallel}\}$，此处$\boldsymbol{t}_{\perp}$和$\boldsymbol{t}_{\parallel}$定义如推论 2，而$n^{(k)}$的取值为

$$n^{(k)}=\begin{cases} n/k, & \text{当}k\leqslant n/2, \\ n/(n-k), & \text{当}k>n/2. \end{cases} \tag{8.6}$$

推论 4 螺旋轴$\{n|\boldsymbol{\tau}\}$与任一格矢$\{1|\boldsymbol{t}\}$组合，若螺旋操作连续进行k次（$k<n$），则一定导出与其平行的、位于$\boldsymbol{t}_{\perp}$中垂线上的新的螺旋轴$\{n^{(k)}|\tau_k\}$，其中$n^{(k)}$取值由式（8.6）决定，而

$$\tau_k=k\boldsymbol{\tau}+\boldsymbol{t}_{\parallel}, \tag{8.7}$$

此处$\boldsymbol{t}_{\perp}$和$\boldsymbol{t}_{\parallel}$定义如推论 2。

对于晶体，由于对称轴定理的限制，旋转轴和螺旋轴都只有 5 种，其中只有 2，3，4，6 轴次与格矢的组合是有意义的。

2 次轴$\{2|\boldsymbol{\tau}\}$与格矢$\{1|\boldsymbol{\tau}\}$组合，在$\boldsymbol{t}_{\perp}$的中点处产生新的 2 次轴$\{2|\boldsymbol{\tau}+\boldsymbol{t}_{\parallel}\}$。

3 次轴$\{3|\boldsymbol{\tau}\}$与格矢$\{1|\boldsymbol{t}\}$组合，在$\boldsymbol{t}_{\perp}$的中垂线上产生两个新的 3 次轴$\{3|k\boldsymbol{\tau}+\boldsymbol{t}_{\parallel}\}$。结果如表 8.1 所示，图 8.2 是$\boldsymbol{t}_{\parallel}=0$时的图示。

表 8.1　3 次轴与格矢组合产生新对称轴情况

原对称轴		3	3^2	3_1	3_1^2	3_2	3_2^2
	α	120°	240°	120°	240°	120°	240°
	$k\tau$	**0**	**0**	$\boldsymbol{c}/3$	$2\boldsymbol{c}/3$	$2\boldsymbol{c}/3$	$4\boldsymbol{c}/3$
新对称轴	$\boldsymbol{t}_{\parallel}=0$	3	3	3_1	3_2	3_2	3_1
	$\boldsymbol{t}_{\parallel}=\boldsymbol{c}/3$	3_1	3_1	3_2	3	3	3_2
	$\boldsymbol{t}_{\parallel}=2\boldsymbol{c}/3$	3_2	3_2	3	3_1	3_1	3

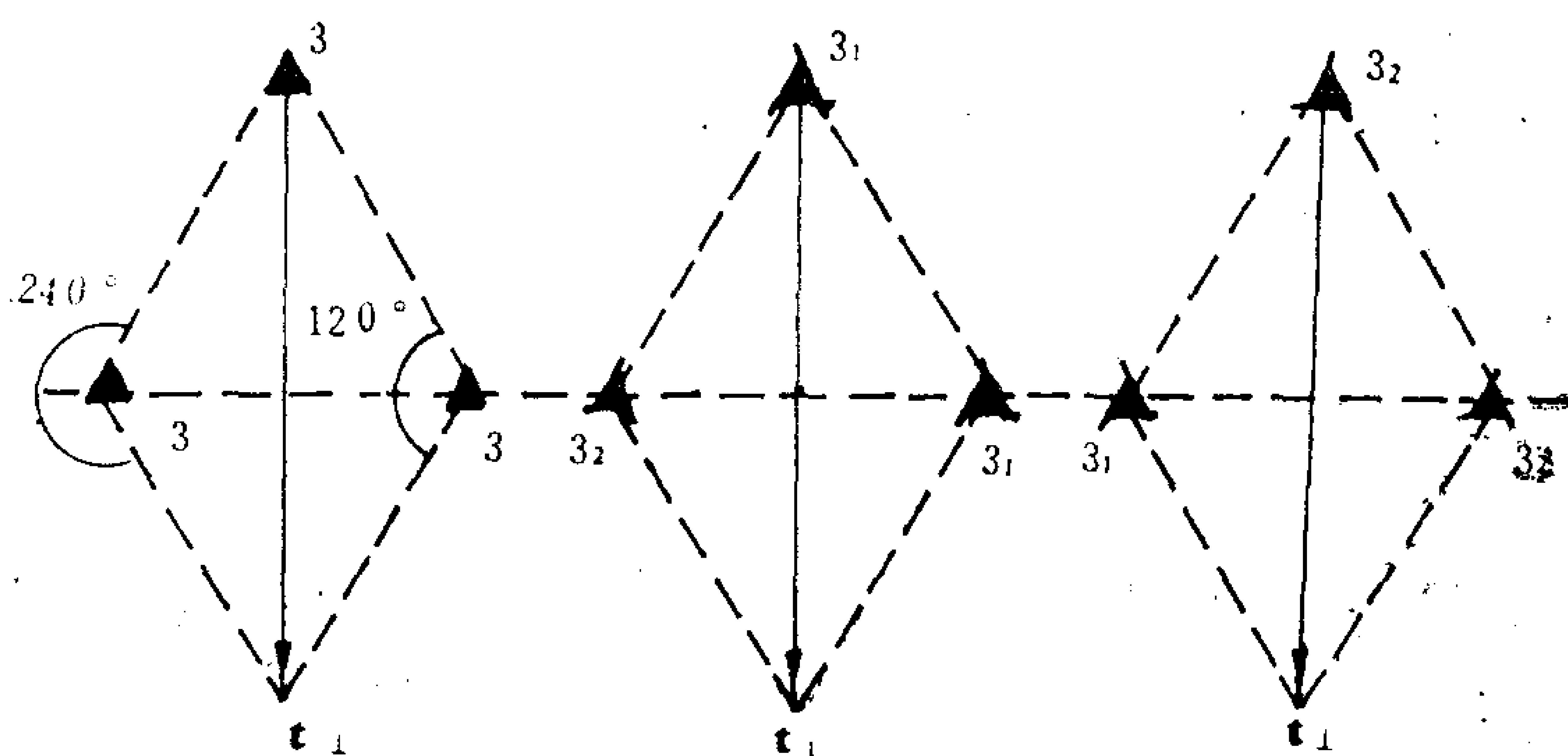


图 8.2　3 次轴与格矢组合情况图示($\mathbf{t}_{\parallel}=0$)

依此类推，4 次轴与格矢组合，在 $\boldsymbol{t}_{\perp}$ 的中垂线上产生两个 4 次轴和一个 2 次轴，6 次轴与格矢组合，在 $\boldsymbol{t}_{\perp}$ 的中垂线上产生两个 6 次轴、两个 3 次轴和一个 2 次轴。表 8.2 列出 4 次轴与格矢的组合结果，表 8.3 和图 8.3 则给出 6 次轴与格矢的组合结果。

定理 9　反映面$\{m|\mathbf{0}\}$和与其垂直的格矢$\{1|\boldsymbol{t}\}$组合，一定导出另一个与其平行的反映面$\{m|\boldsymbol{t}\}$，二者之间距离为$t/2$。

表 8.2　4 次轴与格矢组合产生新对称轴情况

原对称轴		4	4^2	4_1	4_1^2	4_2	4_2^2	4_3	4_3^2
	α	90°	180°	90°	180°	90°	180°	90°	180°
	τ	0	0	$c/4$	$c/2$	$c/2$	c	$3c/4$	$3c/2$
新对称轴	$t_\parallel=0$	4	2	4_1	2_1	4_2	2	4_3	2_1
	$t_\parallel=c/4$	4_1		4_2		4_3		4	
	$t_\parallel=c/2$	4_2	2_1	4_3	2	4	2_1	4_1	2
	$t_\parallel=3c/4$	4_3		4		4_1		4_2	

* 原对称轴为4^3,4_1^3,4_2^3,4_3^3的情况分别与4,4_3,4_2,4_1相同。

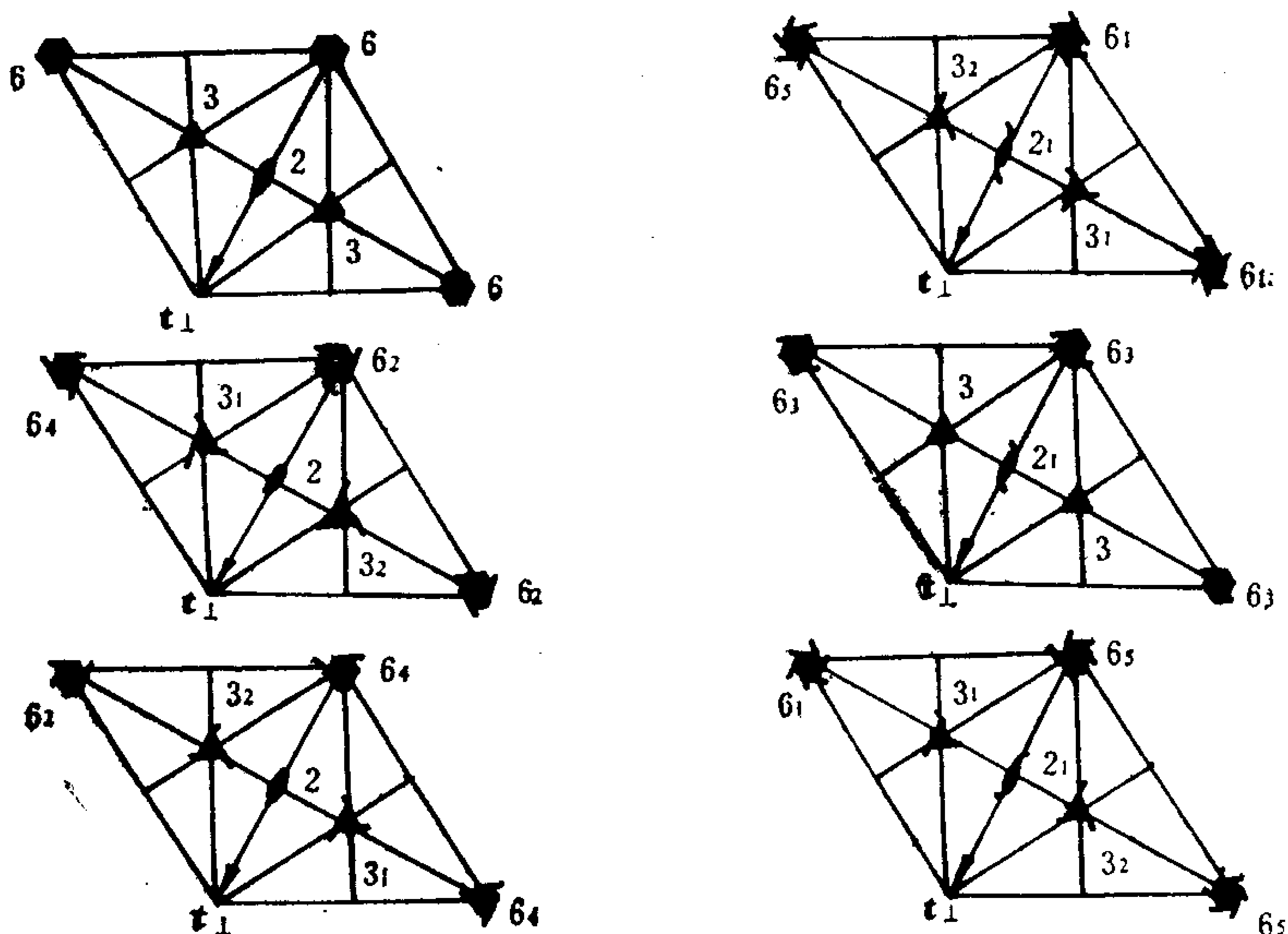


图 8.3　6 次轴与格矢组合情况图示($t_\parallel=0$)

此定理很容易证明，读者可以自己完成。

表 8.3　6 次轴与格矢组合产生新对称轴情况

原对称轴		6	6^2	6^3	6^4	6^5	6_1	6_1^2	6_1^3	6_1^4	6_1^5	6_2	6_2^2	6_2^3	6_2^4	6_2^5	6_3	6_3^2	6_3^3	6_3^4	6_3^5
	α(度)	60	120	180	240	300	60	120	180	240	300	60	120	180	240	300	60	120	180	240	300
	τ	0	0	0	0	0	$\frac{c}{6}$	$\frac{c}{3}$	$\frac{c}{2}$	$\frac{2c}{3}$	$\frac{5c}{6}$	$\frac{c}{3}$	$\frac{2c}{3}$	c	$\frac{4c}{3}$	$\frac{5c}{3}$	$\frac{c}{2}$	c	$\frac{3c}{2}$	$2c$	$\frac{5c}{2}$
新对称轴	$t_{\parallel}=0$	6	3	2	3	6	6_1	3_1	2_1	3_2	6_5	6_2	3_2	2	3_1	6_4	6_3	3	2_1	3	6_3
	$t_{\parallel}=c/6$	6_1				6_1	6_2				6	6_3				6_5	6_4				6_4
	$c_{\parallel}=c/3$	6_2	3_1		3_1	6_2	6_3	3_2		3	6_1	6_4	3		3_2	6	6_5	3_1		3_1	6_5
	$t_{\parallel}=c/2$	6_3		2_1		6_3	6_4		2		6_2	6_5		2_1		6_1	6		2		6
	$t_{\parallel}=2c/3$	6_4	3_2		3_2	6_4	6_5	3		3_1	6_3	6	3_1		3	6_2	6_1	3_2		3_2	6_1
	$t_{\parallel}=5c/6$	6_5				6_5	6				6_4	6_1				6_3	6_2				6_2

* 原对称轴为 6_4 和 6_5 的情况已略去，可仿此导出结果.

推论 1 两个互相平行而相距为 d 的反映面相组合，一定导出垂直于它们的一条格矢 $\boldsymbol{t}$，其长度 $t=2d$。

推论 2 反映面$\{m|0\}$与任一格矢$\{1|\boldsymbol{t}\}$组合，一定导出一个与其平行的滑移面$\{m|\boldsymbol{\tau}\}$，二者相距$\boldsymbol{d}=\boldsymbol{t}_{\perp}/2$，而$\boldsymbol{\tau}=\boldsymbol{t}_{\parallel}$。此处$\boldsymbol{t}_{\perp}$和$\boldsymbol{t}_{\parallel}$分别为 $\boldsymbol{t}$ 的垂直于和平行于反映面的分量。

定理 10 反演中心 i 与格矢 $\boldsymbol{t}$ 组合，一定导出另一个反演中心i'，二者相距 $\boldsymbol{d}=\boldsymbol{t}/2$。

此条定理的证明也请读者自己完成。

定理 11 2 次螺旋轴$\{2|\boldsymbol{\tau}_1\}$和垂直于它的滑移面$\{m|\boldsymbol{\tau}_2\}$组合，必在 $\boldsymbol{\tau}_1-\boldsymbol{\tau}_2$ 的中点处产生反演中心。

证明 由

$$\{2|\boldsymbol{\tau}_1\}=\{1|\boldsymbol{\tau}_1\}\{2|0\}, \tag{8.8}$$

$$\{m|\boldsymbol{\tau}_2\}=\{1|\boldsymbol{\tau}_2\}\{m|0\}. \tag{8.9}$$

得

$$\{2|\boldsymbol{\tau}_1\}\{m|\boldsymbol{\tau}_2\}=\{1|\boldsymbol{\tau}_1\}\{2|0\}\{1|\boldsymbol{\tau}_2\}\{m|0\}. \tag{8.10}$$

因 $\boldsymbol{\tau}_2$ 垂直于 2 次轴，有

$$\{2|0\}\{1|\boldsymbol{\tau}_2\}=\{1|-\boldsymbol{\tau}_2\}=\{2|0\}, \tag{8.11}$$

所以

$$\{2|\boldsymbol{\tau}_1\}\{m|\boldsymbol{\tau}_2\}=\{1|\boldsymbol{\tau}_1\}\{1|-\boldsymbol{\tau}_2\}\{2|0\}\{m|0\}. \tag{8.12}$$

根据第 3 章介绍过的组合定理 5，后二者组合结果为反演$\{i|0\}$，而前二者可以合并，于是

$$\{2|\boldsymbol{\tau}_1\}\{m|\boldsymbol{\tau}_2\}=\{1|\boldsymbol{\tau}_1-\boldsymbol{\tau}_2\}\{i|0\}=\{i|\boldsymbol{\tau}_1-\boldsymbol{\tau}_2\}. \tag{8.13}$$

这正是 $\boldsymbol{\tau}_1-\boldsymbol{\tau}_2$ 中点处的反演中心。于是定理得证。

上述组合定理，可以帮助我们将一个晶体结构的所有对称要素推导出来，从而导出其空间群，而在推导过程中无需引入等效点系。

8.3 对称要素组合法推导空间群

现在，我们通过几个例子，看一看对称要素组合法推导空间

群的一般要点。

例 1 由点群 $4(C_4)$ 导出的空间群。

这种点群属于四方晶系，布喇菲点阵有P和I两种，而与4次旋转轴对应的点式和非点式对称要素有4，4_1，4_2和4_3，因而作为空间群标志的对称要素集合可以有以下8种：

$$P4,\ P4_1,\ P4_2,\ P4_3,\ I4,\ I4_1,\ I4_2,\ I4_3.$$

根据组合定理6，将4，4_1，4_2，4_3放进布喇菲点阵P和I时，一定垂直于某一格点平面。通常将转轴取为$\boldsymbol{c}$方向，垂直于$\boldsymbol{ab}$面，于是得到图8.4所示的基本对称要素图形。

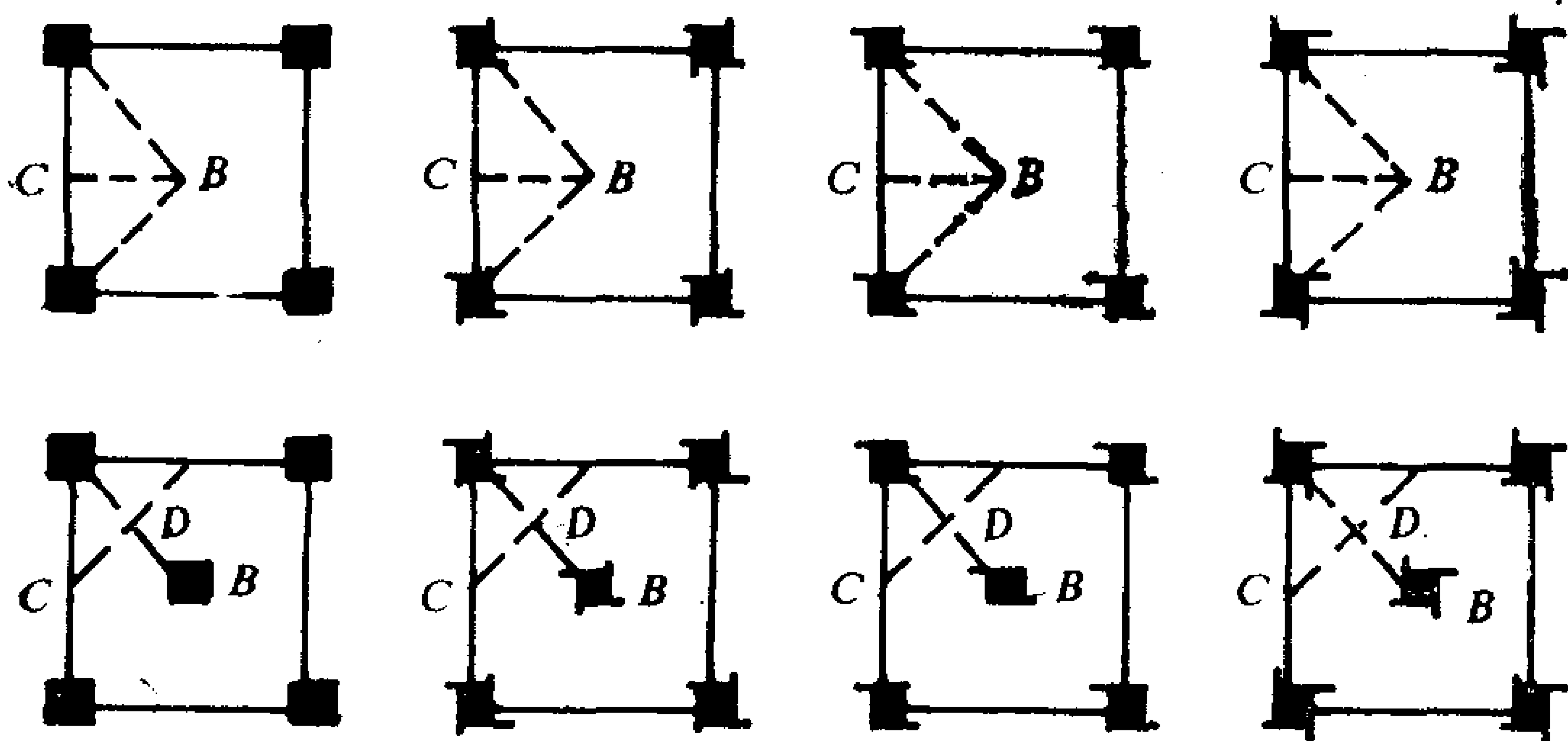


图 8.4 由点群 $4(C_4)$ 导出的基本对称要素图示

其次，根据组合定理8及其推论，在第一排4个图中，分别由位于原点垂直于纸面的4，4_1，4_2，4_3和格矢$\boldsymbol{a}$的组合，我们导出位于B垂直于纸面的4，4_1，4_2，4_3，以及位于C垂直于纸面的2，2_1，2，2_1。同样，根据组合定理8及其推论，对第二排4个图，分别由位于原点垂直于纸面的4，4_2，4_1，4_3和格矢$\boldsymbol{t}=(\boldsymbol{a}+\boldsymbol{b}+\boldsymbol{c})/2$的组合，我们导出位于$C$垂直于纸面的$4_2$，4，$4_3$，$4_1$，以及位于$D$垂直于纸面的$2_1$，$2_1$，2，2。注意，这里的$\boldsymbol{t}$并不垂直于4次轴，其中$\boldsymbol{t}_{\parallel}=\boldsymbol{c}/2$，$\boldsymbol{t}_{\perp}=(\boldsymbol{a}+\boldsymbol{b})/2$，因而导出的结果与第一排4个图不同（参阅表8.2）。最后，根据已有各种对称要素的相互作用，导出全部对称要素如图8.5所示。

为了区别，我们在图中特意将新导出的对称要素画成空心的。

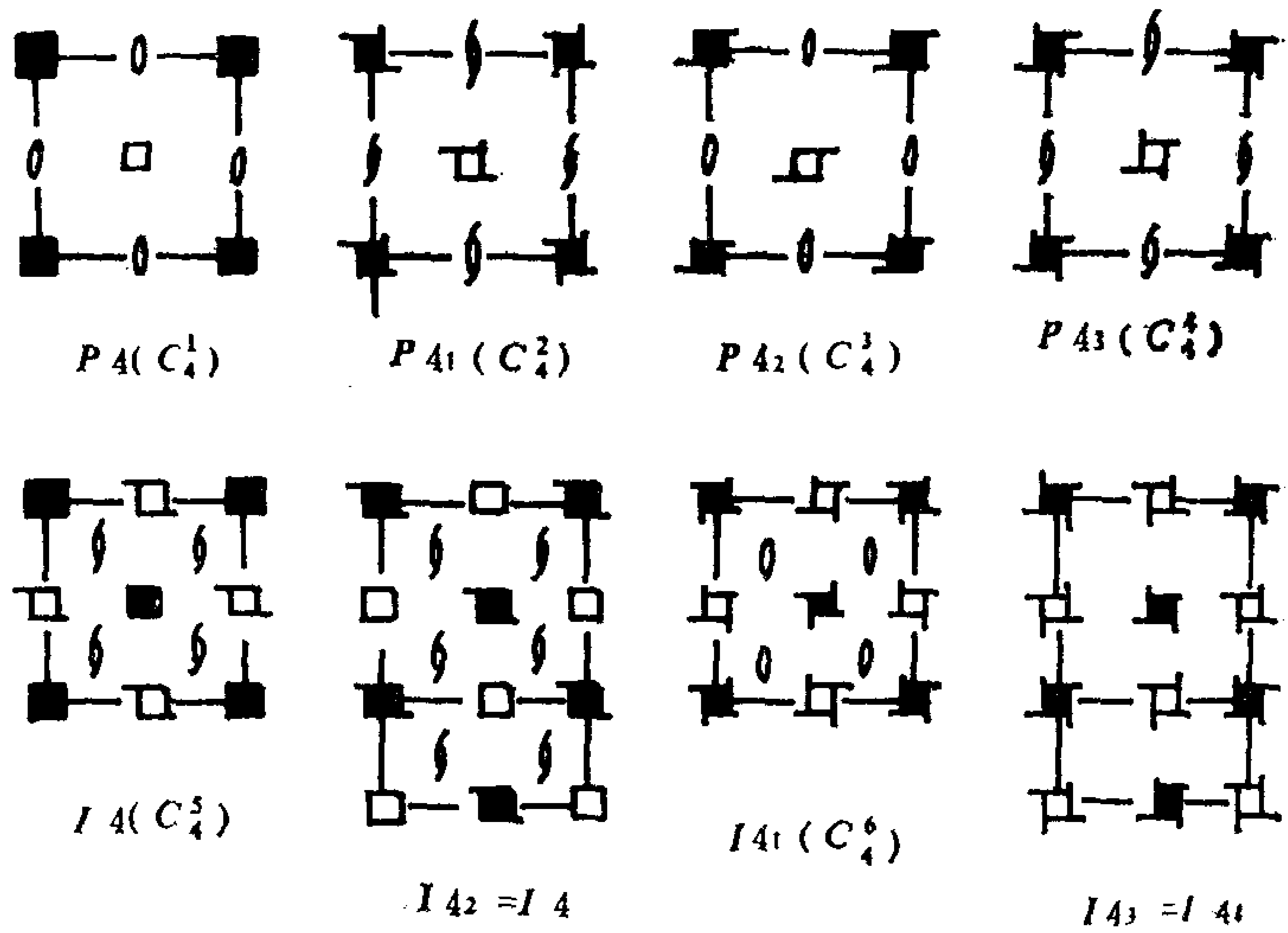


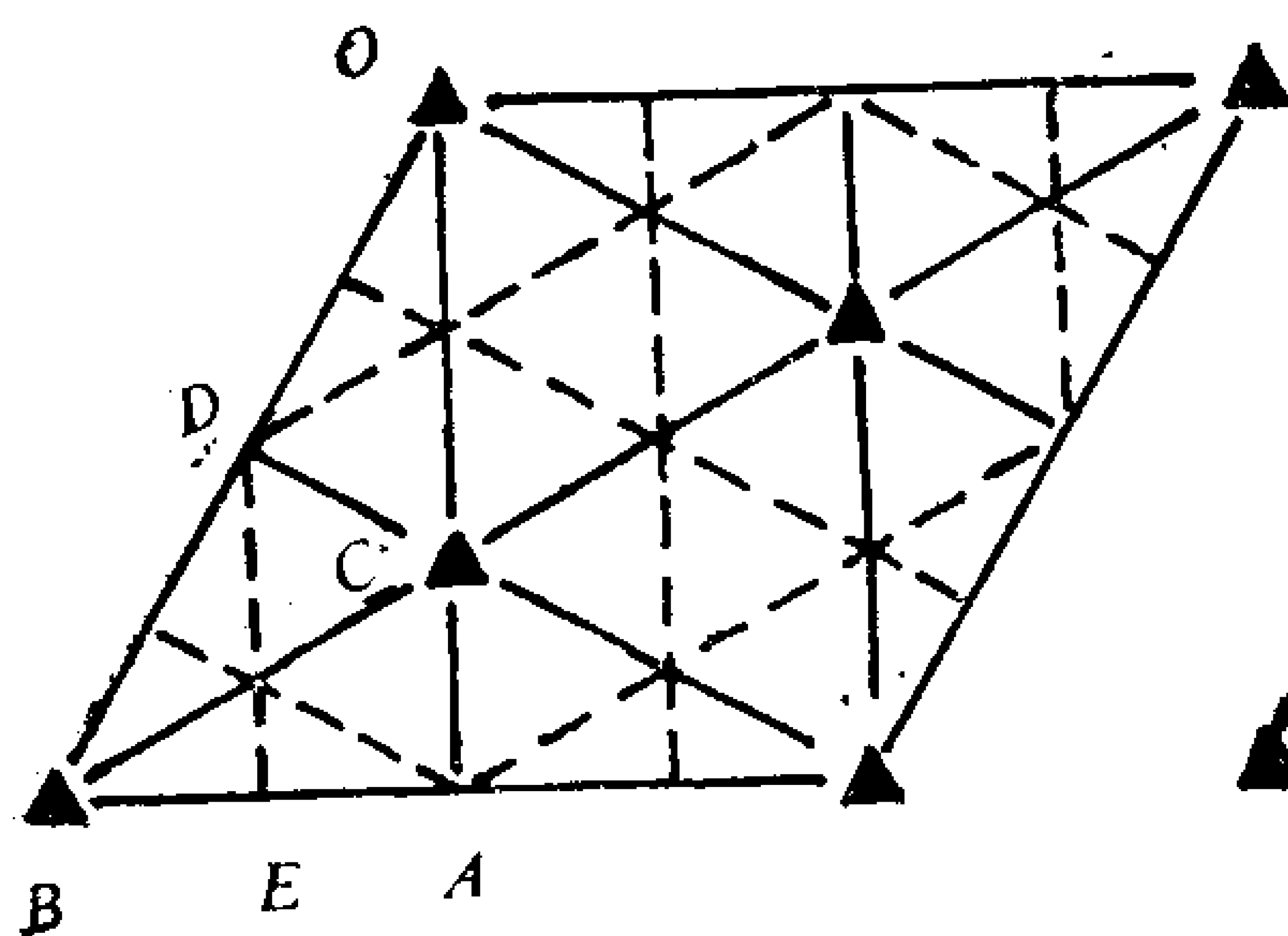
图 8.5　由点群 $4(C_4)$ 导出的空间群

现在，我们将 $I4_2$ 和 $I4_3$ 两个图多画半个晶胞，于是我们看到 $I4_2$ 实际上就是 $I4$，$I4_3$ 实际上就是 $I4_1$。因此，由 $4(C_4)$ 导出的空间群只有 6 种，即：$P4(C_4^1)$，$P4_1(C_4^2)$，$P4_2(C_4^3)$，$P4_3(C_4^4)$，$I4(C_4^5)$，$I4_1(C_4^6)$。

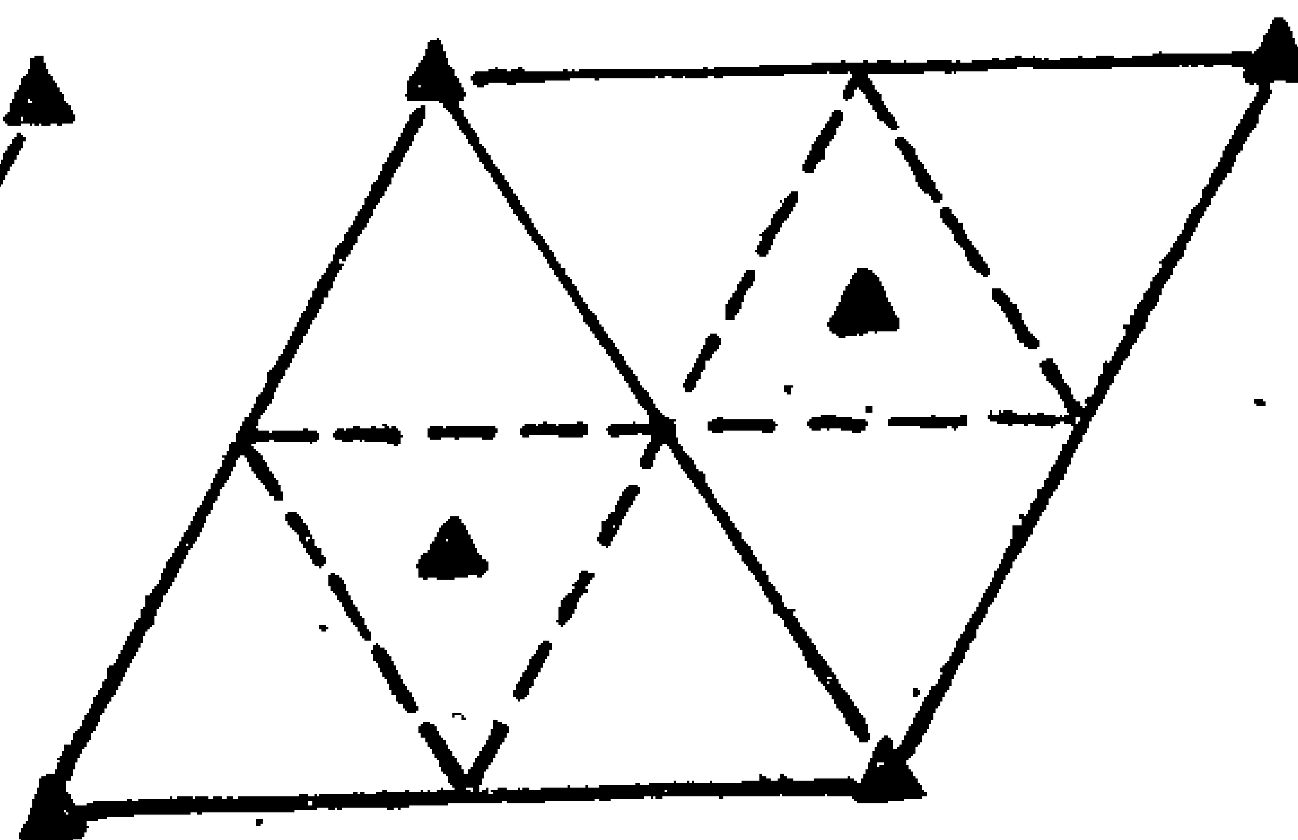
例 2　由点群 $3m(C_{3v})$导出的空间群。

$3m(C_{3v})$属于三方晶系，其布喇菲点阵有 P 和 R 两种。不过我们要注意，对于$3m(C_{3v})$，其中 3 不能用 3_1 或 3_2 代换，因为 3_1m 和 3_2m 都仍然是 $3m$。于是，只有 m 可以用 c 滑移面代换。我们还要看到，m 或 c 放入布喇菲点阵 P 中可以有两种取向，或在第二特征方向，或在第三特征方向。因此，由 $3m(C_{3v})$ 导出的空间群共有 6 种，即：$P3m1(C_{3v}^1)$，$P31m(C_{3v}^2)$，$P3c1(C_{3v}^3)$，$P31c(C_{3v}^4)$，$R3m(C_{3v}^5)$，$R3c(C_{3v}^6)$。6 种空间群的对称要素正投影图如图 8.6 所示

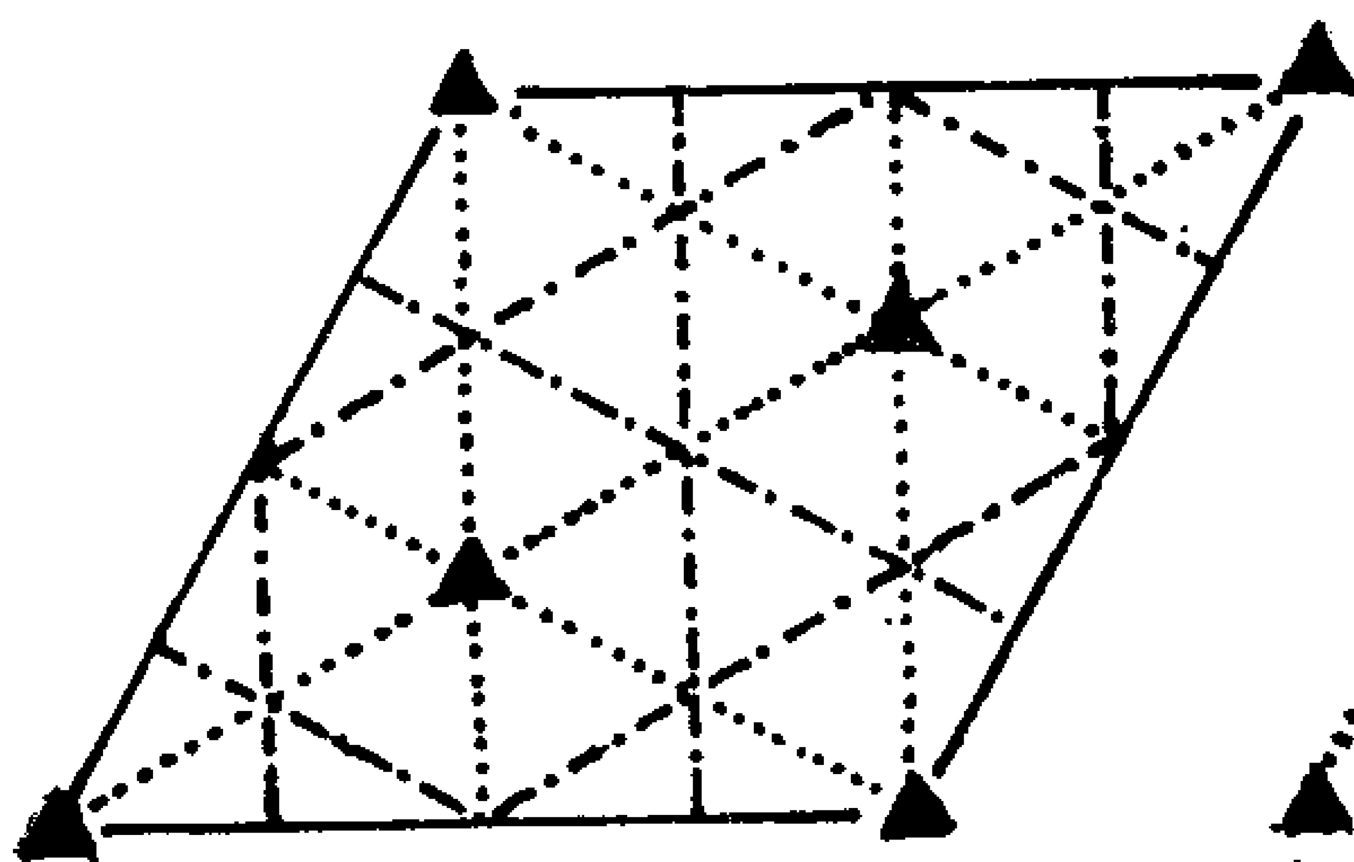
为了解空间群的全部对称要素是如何导出的，我们来看图8.6



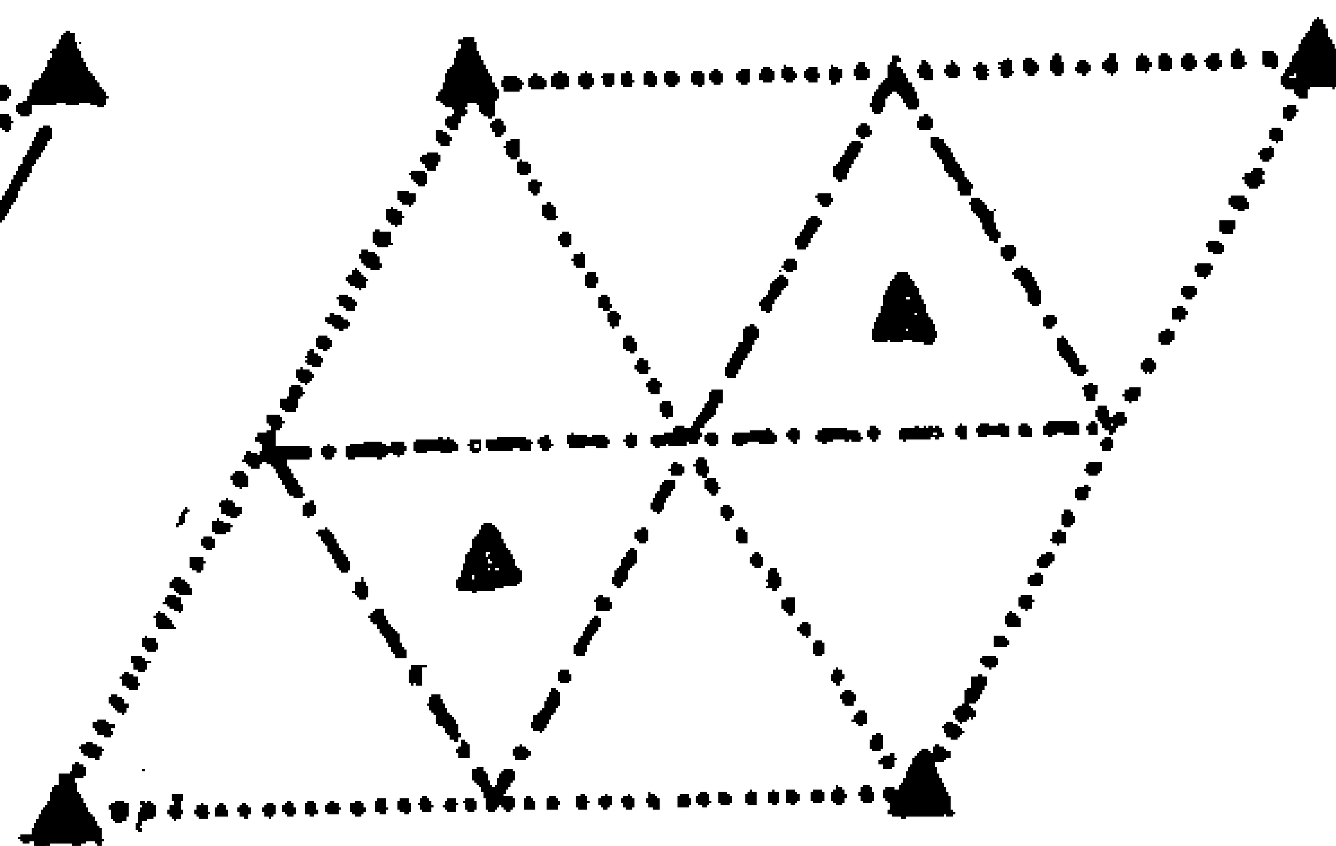
(a) $P3m1$



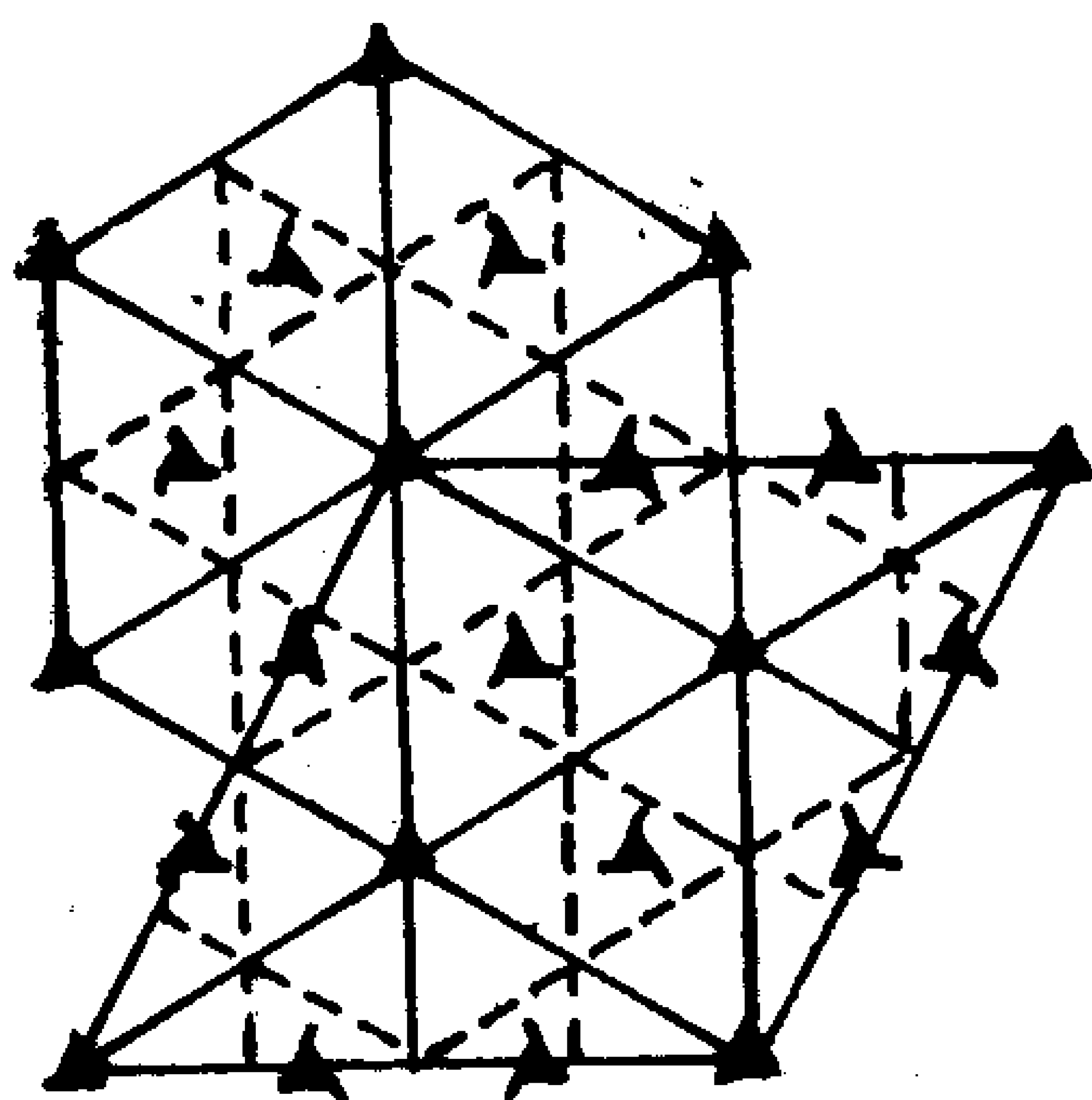
(b) $P31m$



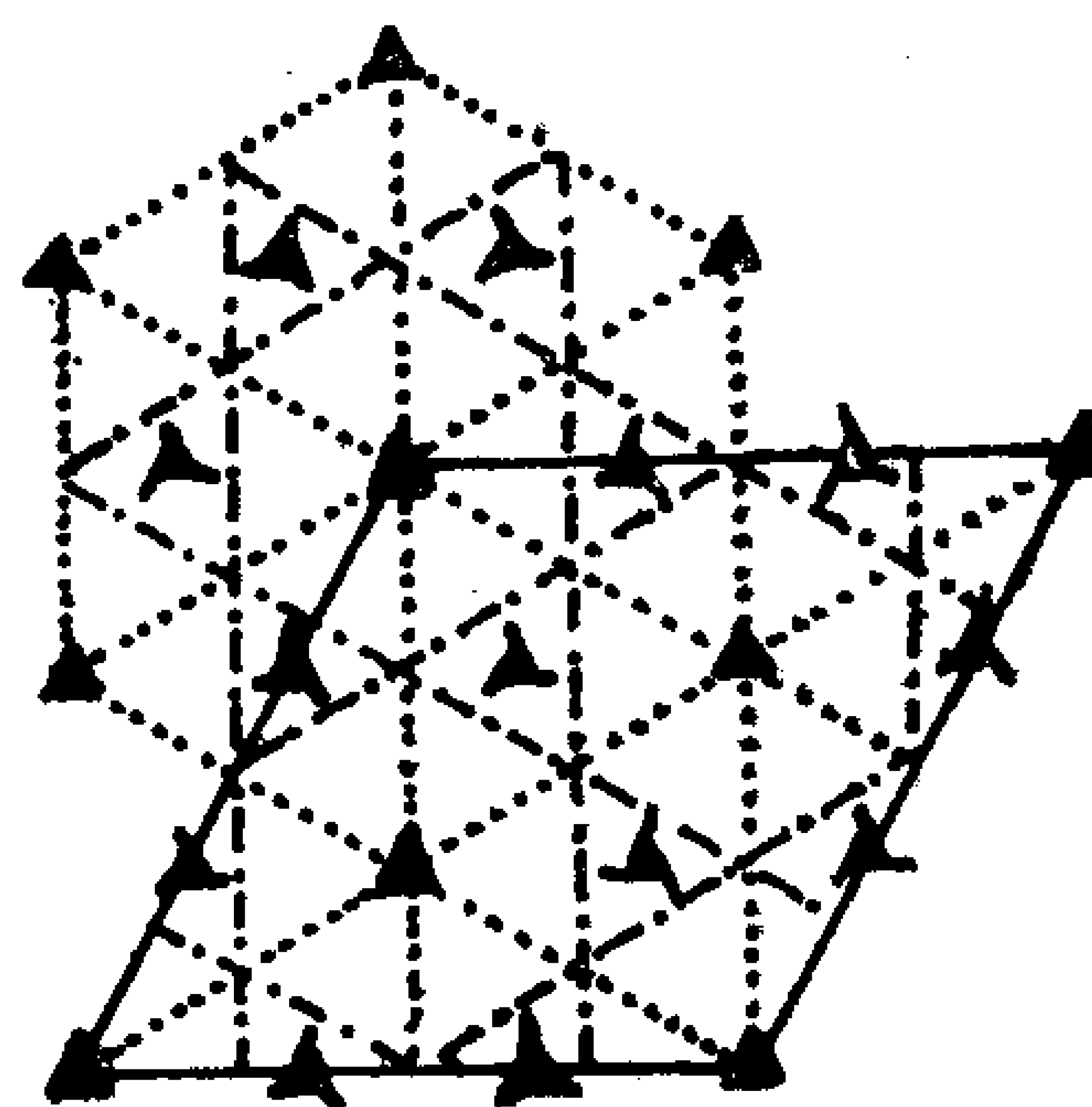
(c) $P3c1$



(d) $P31c$



(e) $R3m$



(f) $R3c$

图 8.6 由点群 3m(C_{3v}) 导出的空间群

(a)$P3m1$。这里，基本对称要素是位于O点的$3(C_3)$和位于$\overline{OA}$的$m(C_s)$。根据组合定理，将格矢$\overrightarrow{OB}$和$3(C_3)$组合，可导出位于C点的$3(C_3)$；将格矢$\overrightarrow{OB}$和$m(C_s)$组合，可导出位于$\overline{DE}$的滑移面。最后，考虑已有对称要素之间的相互作用，即可导出空间群的全部对称要素。

图8.6中其它空间群的全部对称要素，可仿此导出。

以上我们讨论了两种点群的例子，其它可仿此，不再赘述，附录B中已经给出了从每一种点群导出的空间群序号。

8.4 空间群的母操作

前面我们讨论了如何从点群出发，利用对称要素组合定理来推导空间群的一般原则。前面指出，某一空间群的全部对称操作可以表为式（8.1）的商集形式。于是，为了找到空间群的全部对称操作，除了基本平移矢量之外，只要知道$\{E|\mathbf{0}\}$，$\{R_2|\boldsymbol{\tau}\}$，…，$\{R_h|\boldsymbol{\tau}_h\}$共$h$个基本对称操作就可以了。但是，我们现在要指出，为了找到空间群的全部对称操作，实际上这h个基本对称操作也并不需要全知道，而只要其中的几个就可以了。能导出空间群全部对称操作的最少的几个对称操作，称为空间群的母操作。由这些母操作彼此连续相乘，就可以导出基本对称操作，再考虑由基本平移矢量表述的平移对称操作，最终就可以导出空间群的全部对称操作。当然，我们通常并不需要将空间群的全部对称操作都写出来，这样做不仅数量太多并且也没有必要，而只需要在一个晶胞中将对称操作表示出来，这就是空间群俯视图中的一般等效点系。

母操作也象基本对称操作一样，并不是唯一的一组。例如空间群$P4$或$I4$，它的母操作可取为$4(C_4)$，也可以取为$4^3(C_4^3)$。

现在，我们来看两个例子。

例 1 $P4/m(C_{4h}^1)$。

$P4/m(C_{4h}^1)$ 的母操作可取为 $4(C_4)$ 和 $i(\bar{1})$，表为赛兹算符为 $\{4[001]|\mathbf{0}\}$和$\{i|\mathbf{0}\}$。由这两个母操作连续相乘不难求得以下共8个操作：

$\{4[001]|\mathbf{0}\}$, $\{i|\mathbf{0}\}$,

$\{4[001]|\mathbf{0}\}^2=\{2[001]|\mathbf{0}\}$, $\{i|\mathbf{0}\}^2=\{E|\mathbf{0}\}$,

$\{4[001]|\mathbf{0}\}^3=\{4^3[001]|\mathbf{0}\}$, $\{4[001]|\mathbf{0}\}\{i|\mathbf{0}\}=\{\bar{4}[001]|\mathbf{0}\}$,

$\{4^3[001]|\mathbf{0}\}\{i|\mathbf{0}\}=\{\bar{4}^3[001]|\mathbf{0}\}$, $\{2[100]|\mathbf{0}\}\{i|\mathbf{0}\}=\{m[001]|\mathbf{0}\}$.

这正是 $P4/m(C_{4h}^1)$ 的基本对称操作。由于 $P4/m(C_{4h}^1)$ 是点式空间群，因而这里的基本对称操作组成空间群的点群 $4/m(C_4)$.

例 2 $P4/n(C_{4h}^3)$。

$P4/n(C_{4h}^3)$ 的母操作可取为$\left\{4[001]\middle|\frac{\boldsymbol{a}}{2}+\frac{\boldsymbol{b}}{2}\right\}$和$\left\{i\middle|\frac{\boldsymbol{a}}{2}+\frac{\boldsymbol{b}}{2}\right\}$，于是有：

$$\left\{4[001]\middle|\frac{\boldsymbol{a}}{2}+\frac{\boldsymbol{b}}{2}\right\},\qquad \left\{i\middle|\frac{\boldsymbol{a}}{2}+\frac{\boldsymbol{b}}{2}\right\},$$

$$\left\{4[001]\middle|\frac{\boldsymbol{a}}{2}+\frac{\boldsymbol{b}}{2}\right\}^2=\{2[001]|\mathbf{0}\},\qquad \left\{i\middle|\frac{\boldsymbol{a}}{2}+\frac{\boldsymbol{b}}{2}\right\}^2=\{E|\mathbf{0}\},$$

$$\left\{4[001]\middle|\frac{\boldsymbol{a}}{2}+\frac{\boldsymbol{b}}{2}\right\}^3=\left\{4^3[001]\middle|\frac{\boldsymbol{a}}{2}+\frac{\boldsymbol{b}}{2}\right\},$$

$$\left\{4[001]\middle|\frac{\boldsymbol{a}}{2}+\frac{\boldsymbol{b}}{2}\right\}\cdot\left\{i\middle|\frac{\boldsymbol{a}}{2}+\frac{\boldsymbol{b}}{2}\right\}=\{\bar{4}[001]|\mathbf{0}\},$$

$$\left\{4^3[001]\middle|\frac{\boldsymbol{a}}{2}+\frac{\boldsymbol{b}}{2}\right\}\left\{i\middle|\frac{\boldsymbol{a}}{2}+\frac{\boldsymbol{b}}{2}\right\}=\{4^{-3}[001]|\mathbf{0}\},$$

$$\{2[001]|\mathbf{0}\}\left\{i\middle|\frac{\boldsymbol{a}}{2}+\frac{\boldsymbol{b}}{2}\right\}=\left\{m[001]\middle|\frac{\boldsymbol{a}}{2}+\frac{\boldsymbol{b}}{2}\right\}.$$

这是 $P4/n(C_{4h}^3)$ 的基本对称操作。注意，在这些乘法中，平移部分可能需要加或减一个格矢，以使它的指数小于 1 .

8.5 群的直积

现在，我们着手介绍根据群论原理推导空间群的方法。在此之前，除了本书前面的一些章节中曾经介绍过的关于群论的知识之外，还需要补充关于群的直积的知识。

直积定义 设有两个群，一个是 p 阶的 H 群，其元素为 $h_1=E_h, h_2, \cdots, h_p$；另一个是 q 阶的 K 群，其元素为 $k_1=E_k, k_2, \cdots, k_q$。二者是同类元素按相同乘法运算构成的群，除有相同的单位元素 E 之外，没有其它公共元素。将两个群的元素组合成 h_ik_j $(i=1,2,\cdots p;\ j=1,2,\cdots,q)$，并定义乘法规则 $h_ik_j \cdot h_mk_n = (h_i \cdot h_m)(k_j \cdot k_n) = h_rk_s$，则可证明 $h_ik_j(i=1,2,\cdots,p; j=1,2,\cdots,q)$ 组成一个新的群 G，其阶数为 $pq=u$，称为直积群。

根据群的定义，不难证明直积群确实是一个群。

对于晶体，我们讨论的对象是对称操作群，即在上述直积群定义中，H 群、K 群和 G 群都是对称操作群，元素乘法都是对称操作的连续操作。例如，我们可以取平移群 T 和点群 G_P，由它们结合成直积群 G，这即是空间群。

根据 H 群和 K 群是否是 G 群的正规子群，可将直积群 G 分为三种：（1）直积，H 和 K 都是 G 的正规子群；（2）半直积，H 和 K 有一个是 G 的正规子群，而另一个不是正规子群；（3）弱直积，H 和 K 都不是 G 的正规子群。例如，平移群 T 是空间群 G 的正规子群，但点群 G_P 不是空间群 G 的正规子群，所以 G 是 T 和 G_P 的半直积。

引入直积概念有两方面的用途。一方面可以将一个高阶的群分解为若干个低阶子群的直积，用较简单的群来研究较复杂的群。另一方面可以由若干个低阶的群通过直积构成高阶的群，即

由已知的低阶群导出高阶群。

现在我们来看几个直积的例子。

例 1 点群 $4/mmm(D_{4h})$ 的分解。

点群 $4/mmm(D_{4h})$ 为 16 阶群，有以下几种子群：

$422(D_4)$ 8 阶正规子群；

$\bar{1}(C_i)$ 2 阶正规子群；

$4(C_4)$ 4 阶正规子群；

$2/m(C_{2h})$ 4 阶非正规子群。

于是，D_{4h} 可以表示为以下几种直积

$$D_{4h}=D_4\times C_i \text{（直积）}, \tag{8.14}$$

$$D_{4h}=C_4\times C_{2h} \text{（半直积）}. \tag{8.15}$$

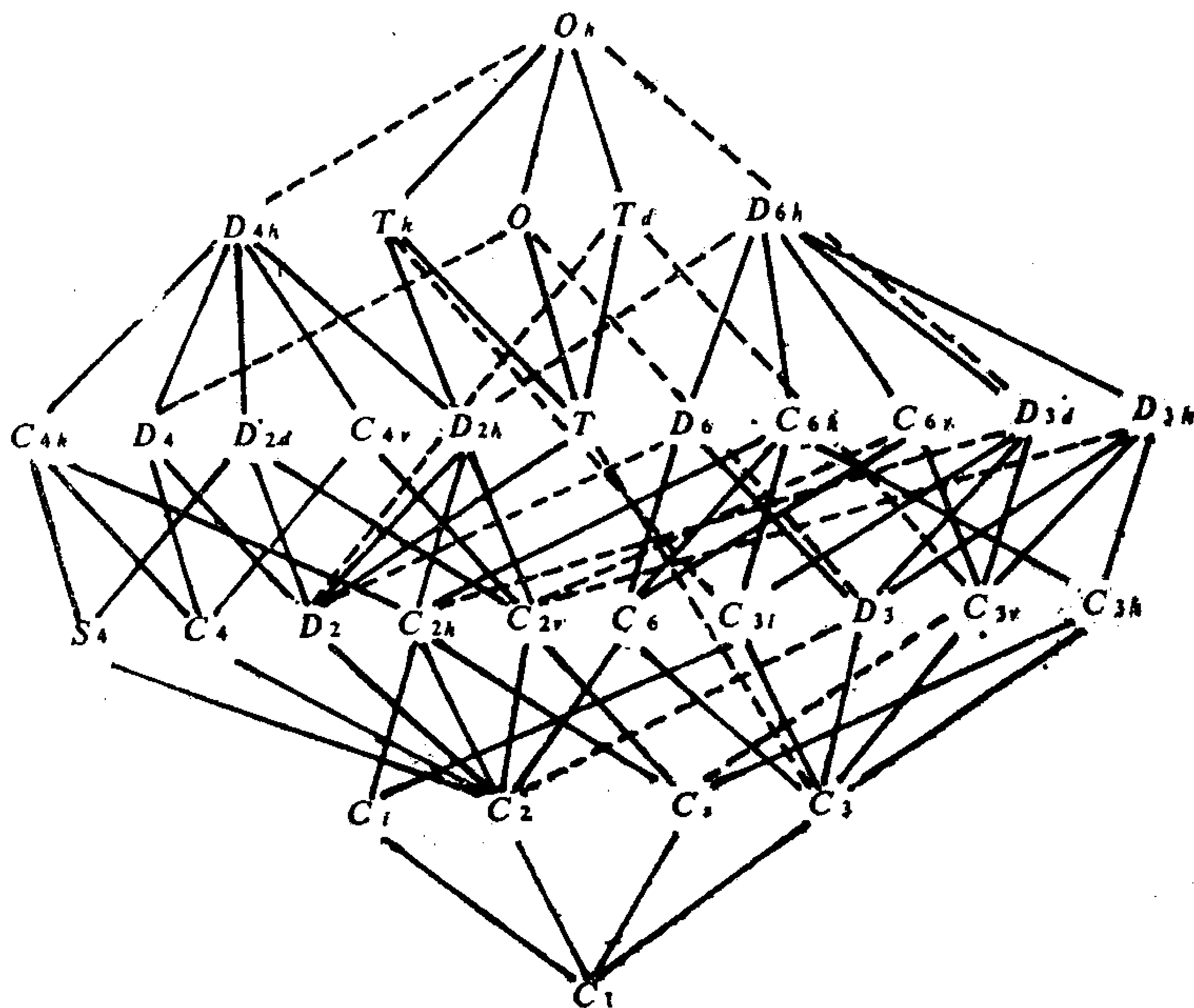


图 8.7 32 点群的母群与子群关系

例 2 四面体群 $23(T)$ 的分解。

四面体群 23(T)有正规子群 222(D_2)和非正规子群 3(C_3)，可表示为

$$T=D_2\times C_3\ (半直积)\ . \tag{8.16}$$

例 3 八面体群 432(O) 的分解。

八面体群 432(O) 有两个非正规子群 422(D_4) 和 3(C_3)，可以表示为

$$O=D_4\times C_3\ (弱直积)\ . \tag{8.17}$$

直积群概念可用于由低阶点群导出高阶点群。实际上，我们在第 3 章中介绍的推导点群的熊夫利方案就是用的直积群概念。图 8.7 是32种点群的母群与子群关系图。在上面的是母群，在下面的是子群，实线联系的是正规子群，虚线联系的是非正规子群。表 8.4 给出 32 种点群的直积表式。

表 8.4 32点群的直积表式

第一类点群	第二类点群	
	含反演中心	不含反演中心
C_1		
C_2	$C_{2h}=C_2\times C_i$	$S_2(C_i)$
C_3	$C_{3i}=C_3\times C_i$	
C_4	$C_{4h}=C_4\times C_i$	S_4
$C_6=C_3\times C_2$	$C_{6h}=C_6\times C_i$	$S_6(C_{3h})$
$D_2=C_2\times C_2$	$D_{2h}=D_2\times C_i$	$C_{2v}=C_2\times C_s$
$D_3=C_3\times C_2$	$D_{3d}=D_3\times C_i$	$C_{3v}=C_3\times C_s$
$D_4=C_4\times C_2$	$D_{4h}=D_4\times C_i$	$C_{4v}=C_4\times C_s$
$=D_2\times C_2$		$D_{2d}=D_2\times C_s$
$D_6=C_6\times C_2$	$D_{6h}=D_6\times C_i$	$C_{6v}=C_6\times C_s$
$=D_3\times C_2$		$D_{3h}=D_3\times C_s$
$T=D_2\times C_3$	$T_h=T\times C_i$	$T_d=T\times C_s$
$O=T\times C_2$	$O_h=O\times C_i$	

8.6 根据群论原理推导空间群之例

本章已经指出，空间群的全部对称操作可以表示为式(8.1)所示的商集。对于点式空间群，各项$\{R_i|\boldsymbol{\tau}_i\}$中的$\boldsymbol{\tau}_i$均为零，所有$\{R_i|0\}$构成$h$阶的点群$G_p$，而空间群$G$可表为半直积形式

$$G = T \times G_p. \tag{8.18}$$

但是，对于非点式空间群，式(8.1)中的$\boldsymbol{\tau}_i$不全为零，于是$\{R_i|\boldsymbol{\tau}_i\}$的集合不能构成点群$G_p$，从而空间群不能表示为式(8.18)的直积形式。不过，此时$\{R_i|\boldsymbol{\tau}_i\}$虽然不能构成群，但$\{R_i|\boldsymbol{\tau}_i\}T$构成群。这是空间群关于平移群的商群，可表为$L=G/T$，而且和点群$G_p$同构。即是说，$L$群和$G_p$群有完全相同的乘法表。于是，我们可以根据$L$群和$G_p$群的同构关系，找出$\boldsymbol{\tau}_i$的可能取值，从而找出可能有的非点式空间群。

点式空间群的推导比较简单。根据式(8.18)，将属于每个晶系的各种平移群（即布喇菲点阵）和各种点群组成半直积群即可。我们在第6章中正是这样做的，只是没有采用群论的叙述方式而已。

非点式空间群推导的关键问题是如何确定与某一点群G_p同构的商群L。现在，我们的点群422(D_4)为例来介绍由此推导空间群的一般要点。

422(D_4)属于四方晶系，而四方晶系有两种平移群$P(\Gamma_q)$和$I(\Gamma_q^v)$，于是我们进行推导的第一步是要找出空间群G关于平移群$P(\Gamma_q)$的商群L_P和关于平移群$I(\Gamma_q^v)$的商群L_I。这两种商群都和422(D_4)同构。

422(D_4)是8阶点群，其乘法表我们曾在第3章中给出（见表3.1）。现重新给出，如表8.5所示。

点群422(D_4)和商群L_P以及L_I的同构关系，表现为元素的对应关系$\{R|0\}\longleftrightarrow\{R|\boldsymbol{\tau}\}T$，具体表述如下：

表 8.5 点群422(D_4)的乘法表

	1	2_x	2_y	2_z	2_{xy}	$2_{x\bar{y}}$	4_z	-4_z
1	1	2_x	2_y	2_z	2_{xy}	$2_{x\bar{y}}$	4_z	-4_z
2_x	2_x	1	2_z	2_y	4_z	-4_z	2_{xy}	$2_{x\bar{y}}$
2_y	2_y	2_z	1	2_x	-4_z	4_z	$2_{x\bar{y}}$	2_{xy}
2_z	2_z	2_y	2_x	1	$2_{x\bar{y}}$	2_{xy}	-4_z	4_z
2_{xy}	2_{xy}	-4_z	4_z	$2_{x\bar{y}}$	1	2_z	2_{xy}	2_x
$2_{x\bar{y}}$	$2_{x\bar{y}}$	4_z	-4_z	2_{xy}	2_z	1	2_x	2_y
-4_z	-4_z	2_{xy}	$2_{x\bar{y}}$	4_z	2_y	2_x	1	2_z
4_z	4_z	$2_{x\bar{y}}$	2_{xy}	-4_z	2_x	2_y	2_z	1

$1 \longleftrightarrow \{1|\boldsymbol{\tau}\}T$, $\boldsymbol{\tau}=\mathbf{0}$ 或任何格矢，即格子Γ；

$4_z \longleftrightarrow \{4_z|\boldsymbol{\tau}\}T$, $\boldsymbol{\tau}=\mathbf{0},\boldsymbol{c}/4$;

$-4_z \longleftrightarrow z\{-4_z|\boldsymbol{\tau}_z\}T$, $\boldsymbol{\tau}_z=\mathbf{0},\boldsymbol{c}/4$;

$2_x \longleftrightarrow \{2_x|\boldsymbol{\tau}_x\}T$, $\boldsymbol{\tau}_x=\mathbf{0},\boldsymbol{a}/2$;

$2_y \longleftrightarrow \{2_y|\boldsymbol{\tau}_y\}T$, $\boldsymbol{\tau}_y=\mathbf{0},\boldsymbol{b}/2$;

$4_z^2=2_z \longleftrightarrow \{2_z|\boldsymbol{\tau}_z\}T, \boldsymbol{\tau}_z=\mathbf{0},\boldsymbol{c}/2$;

$2_{xy} \longleftrightarrow \{2_{xy}|\boldsymbol{\tau}_{xy}\}T, \boldsymbol{\tau}_{xy}=\mathbf{0}, (\boldsymbol{a}+\boldsymbol{b})/2$;

$2_{x\bar{y}} \longleftrightarrow \{2_{x\bar{y}}|\boldsymbol{\tau}_{x\bar{y}}\}T, \boldsymbol{\tau}_{x\bar{y}}=\mathbf{0},(\boldsymbol{a}-\boldsymbol{b})/2$.

以上各式中没有给出由于对称要素不相交（即没有全部通过原点)而产生的附加位移$\boldsymbol{\tau}'$，这是在后面的讨论中需要注意的。

根据商群L与点群G_p的同构关系，商群元素的乘法应有以下对应关系

$$
\begin{aligned}
\{R_1|\boldsymbol{\tau}_1\}T\{R_2|\boldsymbol{\tau}_2\}T &= \{R_1|\boldsymbol{\tau}_1\}\{R_2|\boldsymbol{\tau}_2\}T \\
&= \{R_1R_2|R_1\boldsymbol{\tau}_2+\boldsymbol{\tau}_1\}T \\
&= \{R_3|\boldsymbol{\tau}_3\}T, \qquad (8.19)
\end{aligned}
$$

所以

$$R_1R_2=R_3, \qquad (8.20)$$

表 8.6　与D_4同构的L群中元素的平移分量τ的乘法表

R_1 \ R_2	τ_1 \ τ_2	1	2_x	2_y	2_z	2_{xy}	$2_{x\bar{y}}$	4_z	-4_z
		Γ	$0,\frac{n}{2}\boldsymbol{a}$	$0,\frac{n}{2}\boldsymbol{b}$	$0,\frac{n}{2}\boldsymbol{c}$	$0,\frac{n}{2}(\boldsymbol{a}+\boldsymbol{b})$	$0,\frac{n}{2}(\boldsymbol{a}-\boldsymbol{b})$	$0,\frac{n}{4}\boldsymbol{c}$	$0,\frac{n}{4}\boldsymbol{c}$
1	Γ	Γ	$0,\left(\frac{\boldsymbol{a}}{2}\right)$	$0,\left(\frac{\boldsymbol{b}}{2}\right)$	$0,\left(\frac{\boldsymbol{c}}{2}\right)$	0	0	$0,\frac{1}{4}\boldsymbol{c}$	$0,\frac{1}{4}\boldsymbol{c}$
$2x$	$0,\frac{n}{2}\boldsymbol{a}$	$0,\left(\frac{\boldsymbol{a}}{2}\right)$	Γ	0	0	0	0	0	0
$2y$	$0,\frac{n}{2}\boldsymbol{b}$	$0,\left(\frac{\boldsymbol{b}}{2}\right)$	0	Γ	0	0	0	0	0
$2z$	$0,\frac{n}{2}\boldsymbol{c}$	$0,\left(\frac{\boldsymbol{c}}{2}\right)$	0	0	Γ	0	0	$0,\frac{1}{4}\boldsymbol{c}$	$0,\frac{1}{4}\boldsymbol{c}$
$2xy$	$0,\frac{n}{2}(\boldsymbol{a}+\boldsymbol{b})$	0	0	0	0	Γ	0	0	0
$2x\bar{y}$	$0,\frac{n}{2}(\boldsymbol{a}+\boldsymbol{b})$	0	0	0	0	0	Γ	0	0
$-4z$	$0,\frac{n}{4}\boldsymbol{c}$	$0,\frac{\boldsymbol{c}}{4}$	0	0	$0,\left(\frac{\boldsymbol{c}}{4}\right)$	0	0	Γ	$0,\frac{1}{2}\boldsymbol{c}$
$4z$	$0,\frac{n}{4}\boldsymbol{c}$	$0,\frac{\boldsymbol{c}}{4}$	0	0	$0,\left(\frac{\boldsymbol{c}}{4}\right)$	0	0	$0,\frac{1}{2}\boldsymbol{c}$	Γ

$$R_1\boldsymbol{\tau}_2+\boldsymbol{\tau}_1=\boldsymbol{\tau}_3+\boldsymbol{t}_3. \qquad (8.12)$$

注意，现在我们已经在式(8.21)中计入附加位移，即$\boldsymbol{\tau}_1,\boldsymbol{\tau}_2,\boldsymbol{\tau}_3$，不一定平行于相应的$R_1,R_2,R_3$旋转轴。$\boldsymbol{t}_3$的引入是由于在$R_3$轴方向可以有一个格矢的平移。

式(8.19)是否符合乘法表的要求，取决于$\boldsymbol{\tau}_i$的取值。这是由点群推导空间群的关键所在，请读者特别注意。

现在，我们可以参照表8.5所示422(D_4)的乘法表，排出商群元素中平移分量$\boldsymbol{\tau}$的乘法表，如表8.6所示。这里，有以下几点需要予以说明。

（1）在表中只给出了平移分量，即各个$\boldsymbol{\tau}$值只给出了平行于其旋转轴的$\boldsymbol{\tau}_{\parallel}$值而没有给出附加位移$\boldsymbol{\tau}_{\perp}$值。

（2）$\boldsymbol{\tau}_{xy}$和$\boldsymbol{\tau}_{x\bar{y}}$只能取0而不能取$(\boldsymbol{a}+\boldsymbol{b})/2$和$(\boldsymbol{a}-\boldsymbol{b})/2$。对于$\boldsymbol{\tau}_{xy}$，取$D_4$群中的乘式$\{1\}\{2_{xy}\}=\{2_{xy}\}$，与此对应的商群$L$中的乘式是$\{1|\boldsymbol{t}\}T\{2_{xy}|\boldsymbol{\tau}_{xy}\}T=\{2_{xy}|\boldsymbol{\tau}_{xy}\}T$，于是式(8.21)具体化为

$$\{1\}\boldsymbol{\tau}_{xy}+\boldsymbol{t}=\boldsymbol{\tau}_{xy}+\boldsymbol{t}_{xy}. \qquad (8.22)$$

当$\boldsymbol{\tau}_{xy}=(\boldsymbol{a}+\boldsymbol{b})/2$时，若取$\boldsymbol{t}=-\boldsymbol{a}$，则上式变为

$$(-\boldsymbol{a}+\boldsymbol{b})/2=(\boldsymbol{a}+\boldsymbol{b})/2+n(\boldsymbol{a}+\boldsymbol{b}), \qquad (8.23)$$

无论n取何整数，等式均不能成立。因此，$\boldsymbol{\tau}_{xy}$不能取$(\boldsymbol{a}+\boldsymbol{b})/2$。同样，可证明$\boldsymbol{\tau}_{x\bar{y}}$不能取$(\boldsymbol{a}-\boldsymbol{b})/2$。

（3）当平移群为$I(\Gamma_q^v)$时，$\boldsymbol{\tau}_x$，$\boldsymbol{\tau}_y$，$\boldsymbol{\tau}_z$只能取0而不能取$\boldsymbol{a}/2$，$\boldsymbol{b}/2$，$\boldsymbol{c}/2$。对于$\boldsymbol{\tau}_x$，取D_4群中的乘式$\{1\}\{2_x\}=\{2_x\}$，与此对应的商群L中的乘式是$\{1|\boldsymbol{t}\}T\{2_x|\boldsymbol{\tau}_x\}T=\{2_x|\boldsymbol{\tau}_x\}T$，于是式(8.21)具体又可化为

$$\{1\}\boldsymbol{\tau}_x+\boldsymbol{t}=\boldsymbol{\tau}_x+\boldsymbol{t}_x. \qquad (8.24)$$

当$\boldsymbol{\tau}_x=\boldsymbol{a}/2$时，若取$\boldsymbol{t}=(\boldsymbol{a}+\boldsymbol{b}+\boldsymbol{c})/2$，则上式变为

$$(3\boldsymbol{a}+\boldsymbol{b}+\boldsymbol{c})/2=\boldsymbol{a}/2+n\boldsymbol{a}, \qquad (8.25)$$

无论n取何整数，等式均不能成立。因此，$\boldsymbol{\tau}_x$不能取$\boldsymbol{a}/2$。同样，可证明$\boldsymbol{\tau}_y$和$\boldsymbol{\tau}_z$不能取$\boldsymbol{b}/2$和$\boldsymbol{c}/2$。在表8.6中，我们将这

几个对于 $I(\Gamma_q^v)$不能选取的值写在圆括号内，以示区别。

（4）进一步考查表 8.6 中未列入的附加位移，我们可以很方便地得到各个对称要素的相对位置关系。例如，取 D_4 群中元素乘式$\{2_x\}\{2_y\}=\{2_z\}$，与此对应的商群 L 中的乘式是 $\{2_x|\boldsymbol{\tau}_x\}T\{2_y|\boldsymbol{\tau}_y\}T=\{2_z|\boldsymbol{\tau}_z\}T$。现在，我们取 $\boldsymbol{\tau}_x=\boldsymbol{a}/2$，$\boldsymbol{\tau}_y=\boldsymbol{b}/2$，$\boldsymbol{\tau}_z=\boldsymbol{0}$，即考查两个 2_1 轴与 4 次轴相对位置关系。计入附加位移，并令 4 次轴通过原点，则有

$$\{2_x|\boldsymbol{a}/2+\boldsymbol{\tau}'_y+\boldsymbol{\tau}'_z\}T\{2_y|\boldsymbol{b}/2+\boldsymbol{\tau}''_x+\boldsymbol{\tau}''_z\}T=\{2_z|\boldsymbol{0}\}T, \quad (8.26)$$

由此得

$$\boldsymbol{a}/2+\boldsymbol{\tau}'_y+\boldsymbol{\tau}'_z-\boldsymbol{b}/2+\boldsymbol{\tau}''_x-\boldsymbol{\tau}''_z=\boldsymbol{0}. \quad (8.27)$$

于是

$$\boldsymbol{\tau}'_y=\boldsymbol{b}/2,\ \boldsymbol{\tau}'_z=\boldsymbol{\tau}''_z,\ \text{可令为}\boldsymbol{0},\ \boldsymbol{\tau}''_x=-\boldsymbol{a}/2. \quad (8.28)$$

所以两个 2 次螺旋操作为$\{2_x|\boldsymbol{a}/2+\boldsymbol{b}/2\}$和$\{2_y|-\boldsymbol{a}/2+\boldsymbol{b}/2\}$，两个 2_1 轴与 4 次轴的距离为 $\boldsymbol{b}/4$ 和 $-\boldsymbol{a}/4$。

（5）从表 8.6 我们不难写出空间群的商集形式。对于平移群 $P(\Gamma_q)$，$2_x,2_y,2_z,4_z,-4_z$，各有两种取值。不过，$2_z=4_z^2$，$-4_z=4_z^{-1}$，它们的取值应和 4_z 协调；2_x 和 2_y 在4_z作用下对称相关，它们的取法也应相互协调。于是，独立的取值是：4_z 有 $\boldsymbol{0}$，$\boldsymbol{c}/4,\boldsymbol{c}/2,3\boldsymbol{c}/4$，$2_x$ 有 $\boldsymbol{0}$，$\boldsymbol{a}/2$ 两种取法。所以，由此导出 8 种空间群，如表 8.7 所列。仿此，对于平移群 $I(\Gamma_q^v)$，只有 4_z 可以有两种取值，所以又导出两种空间群。最后，按特征方向写出对称要素，再冠以平移群的符号，即可写出空间群的国际符号。

通过由 D_4 推导空间群的例子，我们可以了解根据群论原理推导空间群的要点，其它方式可以依此类推，但繁简程度不同。

表 8.7 由点群 $422(D_4)$ 导出的空间群

特征方向	平移分量 $\boldsymbol{\tau}$ 的可能取值									
对称要素	$P(\Gamma_q)$								$I(\Gamma_q^v)$	
$\{4_z\|\boldsymbol{\tau}_z\}$	**0**	**0**	$\boldsymbol{c}/4$	$\boldsymbol{c}/4$	$2\boldsymbol{c}/4$	$2\boldsymbol{c}/4$	$3\boldsymbol{c}/4$	$3\boldsymbol{c}/4$	**0**	$\boldsymbol{c}/4$
$\{2_x\|\boldsymbol{\tau}_x\}$	**0**	$\boldsymbol{a}/2$	**0**	$\boldsymbol{a}/2$	**0**	$\boldsymbol{a}/2$	**0**	$\boldsymbol{a}/2$	**0**	**0**
$\{2_{xy}\|\boldsymbol{0}\}$	**0**	**0**	**0**	**0**	**0**	**0**	**0**	**0**	**0**	**0**
空间群	$P422$	$P42_12$	$P4_122$	$P4_12_12$	$P4_222$	$P4_22_12$	$P4_322$	$P4_32_12$	$I422$	$I4_122$

8.7 习　　题

1) 证明空间群的商群 G/T 和空间群的点群 G_p 同构。

2) 证明：将反映面和空间点阵组合，反映面一定垂直于某一格点直线和平行于某一格点平面。

3) 证明定理 8 的推论 3 。

4) 列表给出 2 次轴与格矢组合的结果。

5) 作图给出 4 次轴同与其垂直的格矢组合的图示.

6) 证明定理 9 。

7) 从 $2(C_2)$ 出发，推导与其对应的空间群，给出对称要素的正视图。

8) 用矩阵乘法验证空间群 $P4/n(C_{4h}^3)$ 母操作彼此相乘的结果。

9) 证明直积群确实是一个群。

10) 证明点群 G_p 不是空间群 G 的正规子群。

11) 试将点群 D_2 分解为其子群的直积，并要说明是哪一种直积。

12) 试从点群 $222(D_2)$ 出发，按群论原理推导具有 P 点阵的 4 种空间群。

9　非经典的晶体对称群

9.1　带群、棒群、层群

到空间群为止，关于晶体结构的对称群理论，已经相当完整了。但是，随着现代科学技术的发展，晶体对称群的理论还在进一步发展。在本章中我们将要对此作一些简要的介绍。

在介绍非经典的晶体对称群知识之前，我们还要补充关于带群、棒群和层群的知识。这些本属于经典的晶体对称群范畴，但它们也和非经典的晶体对称群有密切关系，对于理解非经典的晶体对称群很有帮助。

带群　顾名思义，带群是指一条带状物体所具有的对称群。在带内，有一个单一的平面和一条单一的轴线，但我们仍然在三维空间中考虑它的对称性质。通常，取带的轴线沿 $\boldsymbol{b}$ 方向，带的平面为 $\boldsymbol{ab}$ 面，在带的上下两面，分别用空白的和填黑的三角形代表结构的基元。如果在投影图上，上下两个基元重合，则在空白三角形中画一个圆点表示。带群的国际符号规则与以前介绍的二维空间群符号规则相同，其中特征方向依次为 $\boldsymbol{a}$，$\boldsymbol{b}$，$\boldsymbol{c}$。我们已经有了以前各章的知识，看懂现在这些带群的投影图就不难了。例如，图 9.1 所示是两种带群的投影图，$p12_11$在 $\boldsymbol{b}$ 方向

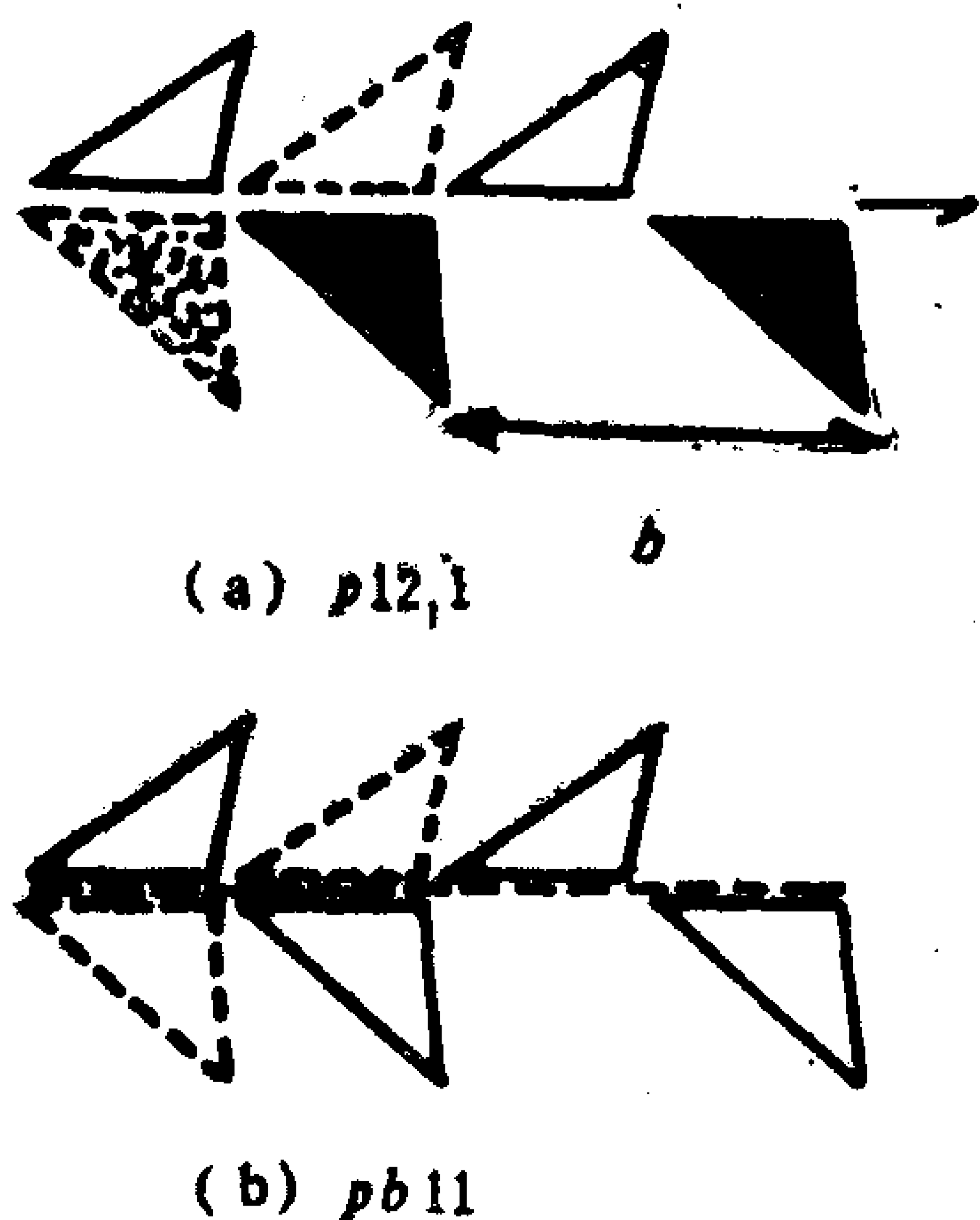


图 9.1　带群$p12_11$和$pb11$的投影图

有一个2_1螺旋轴，图中的基元D经过2次旋转操作到E，接着进行平移到F，并且空白三角形变为填黑三角形；依此进行下去，但E，G等只是过渡位置，并无基元。相仿，在$pb11$中，有一个垂直于a的b滑移线，于是p经反映操作到Q，接着进行平移到R，但仍是空白三角形。这两种带群的差别就在于前者有黑白颜色变化，而后者没有。

附录K给出31种带群的图示。

棒群 棒群是单一的棒形物体所具有的群。实际上，图6.4中给出的各种旋转轴和螺旋轴俯视图，都是棒群的图示。此外，还有象转轴、反映面和滑移面以及它们的组合所构成的棒群。附录M列出75种晶体学棒群，其中包括点式棒群31种，非点式棒群44种。在非点式棒群中，有16种棒群组成8对对形棒群。此外，编号为1至22的棒群各自和一种带群相同，包含有完全相同的对称操作。

棒群本身并不复杂，但它在应用方面有相当大的重要性。实际生活和生产中有许多这方面的例子，如管道、链条、旋梯、植物茎、螺旋体（包括DNA双螺旋体）等等。当然，这些实体必须视为无限长才符合数学定义。

层群 层群是两个平面物体所具有的群。在第5章中，我们讨论了二维平面群，那是单平面所具有的群，共有17种。现在，由单平面扩展到双平面，层群的总数增加到80种。这80种层群分属于斜方、四方、长方和六方4种晶系，而每一种晶系中的层群又对应于若干种点群。附录N列出了80种层群的国际符号和俯视图。图9.2是对应于平面群$p4$的4种层群，图中虽然没有画出对称要素的位置，但不难找出它们。注意，在$p4/n$的图中，虚线是最小晶胞的轮廓而不是滑移线符号。

在应用上，层群也是很有用的。例如，用它可以描述薄膜中原子层的对称性质，或者描述晶体内部某种层结构的对称性质，如粘土矿物中的硅氧化物层等。层群还可以用来分析晶体内面缺

陷如孪晶界、畴界、层错等的对称性质。

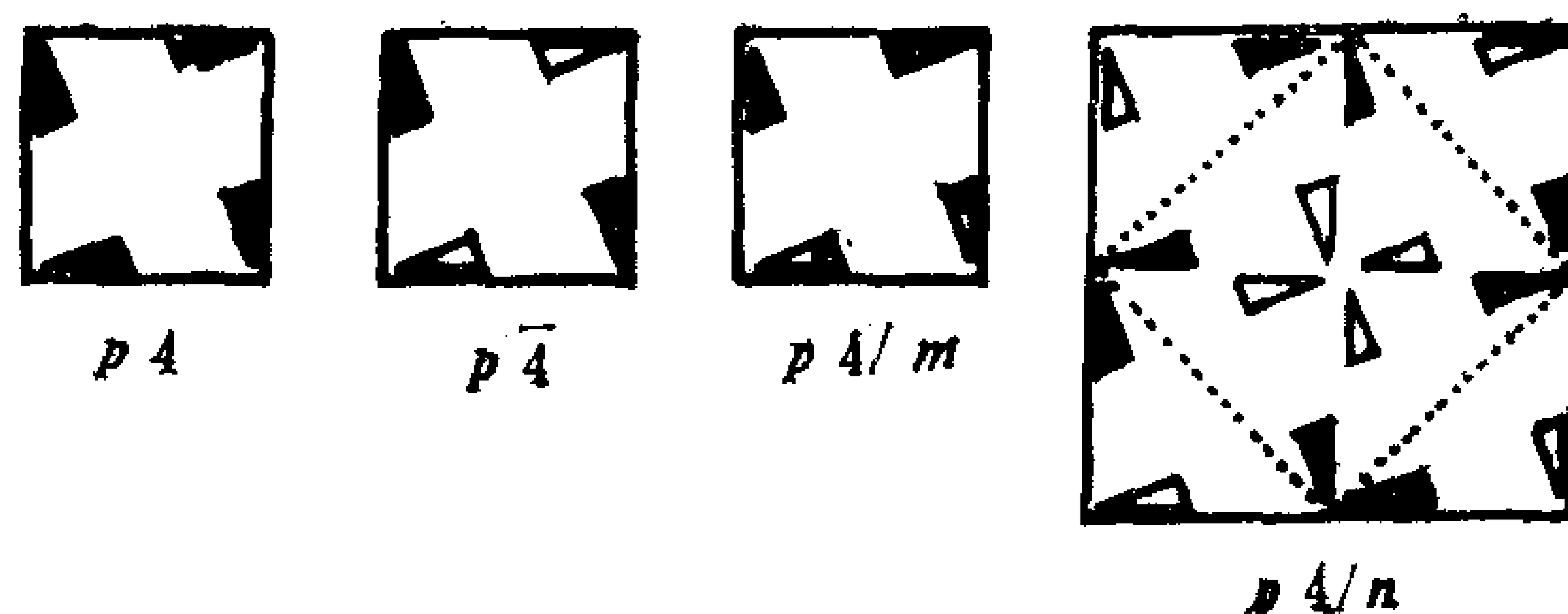


图 9.2 对应于平面群 p4 的 4 种层群

9.2 反对称操作

实际晶体如果考虑它的某些物理性质，则不仅有空间位置上的对称特征，而且会有物理性质上的对称特征。例如，磁性有南北两极，电荷有正负两类，自旋有上下两态等等。这些具有相反两种状态的性质，可以用反对称操作来描述。通常用黑白二色代表两种相反的状态，所以反对称操作又称为二色对称操作。需要指出，在性质相反的两种状态之间，还有一种中性态，常用灰色表示，这可以视为黑白二色相混的结果。

所谓反对称操作，是指物体经过空间变换和状态变换之后而能复原的操作。反对称操作所凭藉的几何要素称为反对称要素，与空间变换的对称要素完全对应，反对称要素可归纳为以下几种。

（1）**反旋转对称轴** 如图9.3所示，有1′，2′，3′，4′，

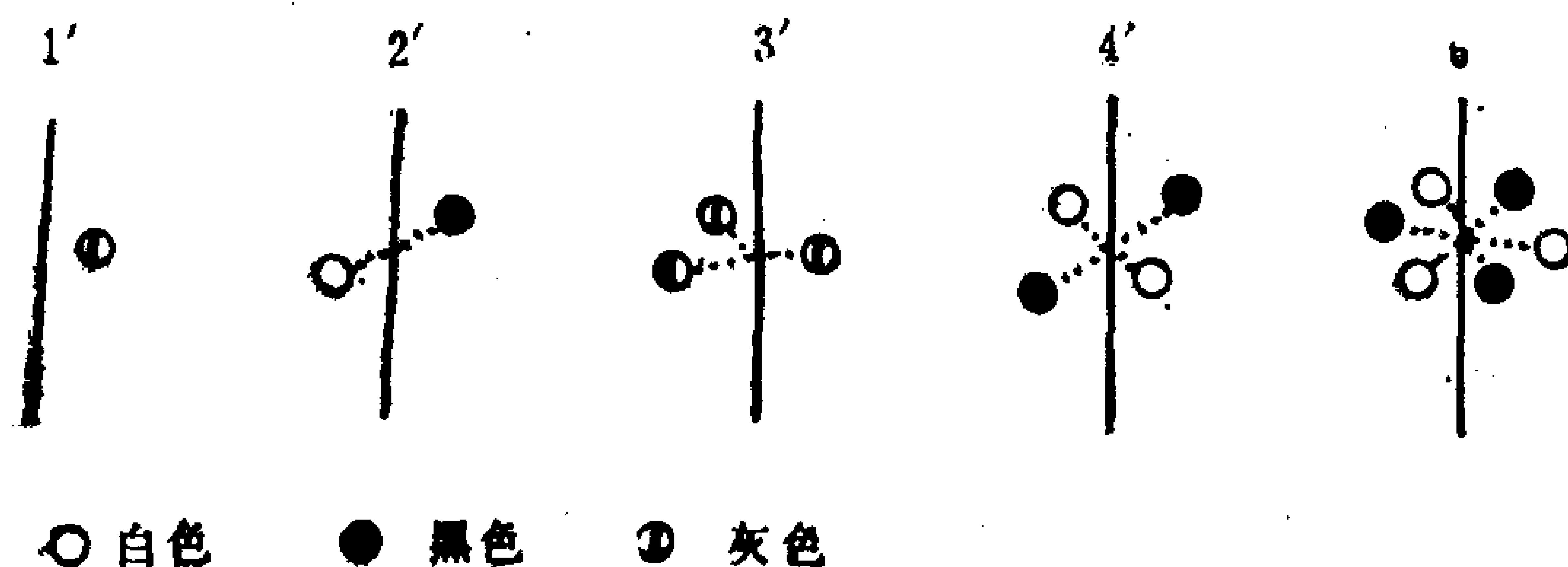


图 9.3 反旋转轴

6′，共5种。注意，其中1′和3′两种反旋转轴，由于黑白二色迭加形成灰色，所以它们联系的是完全中性态。

（2）反反映面　如图9.4所示，表为m'。

（3）反反演中心　如图9.5所示，表为i'。

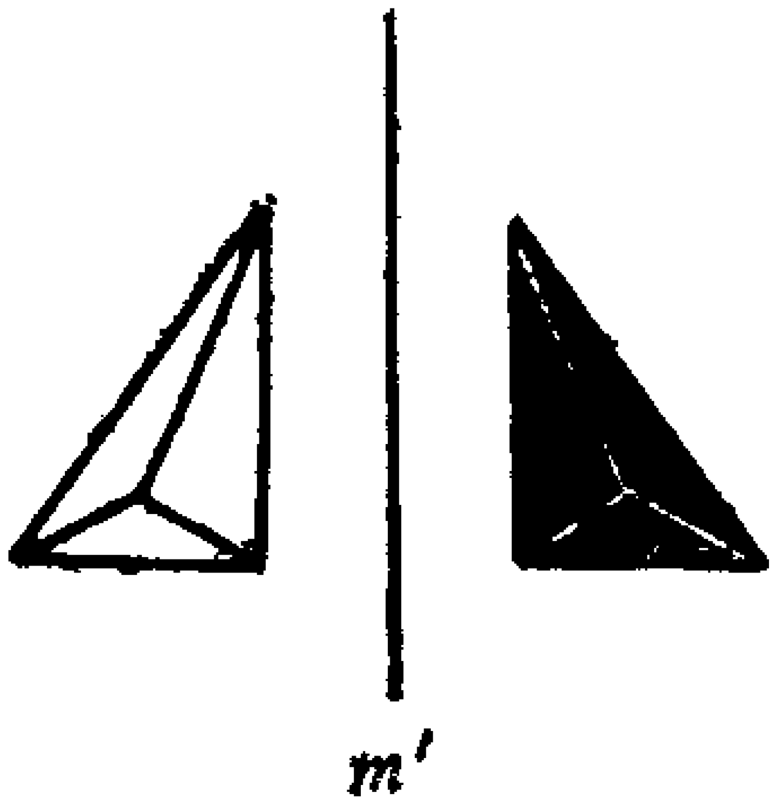


图 9.4　反反映面

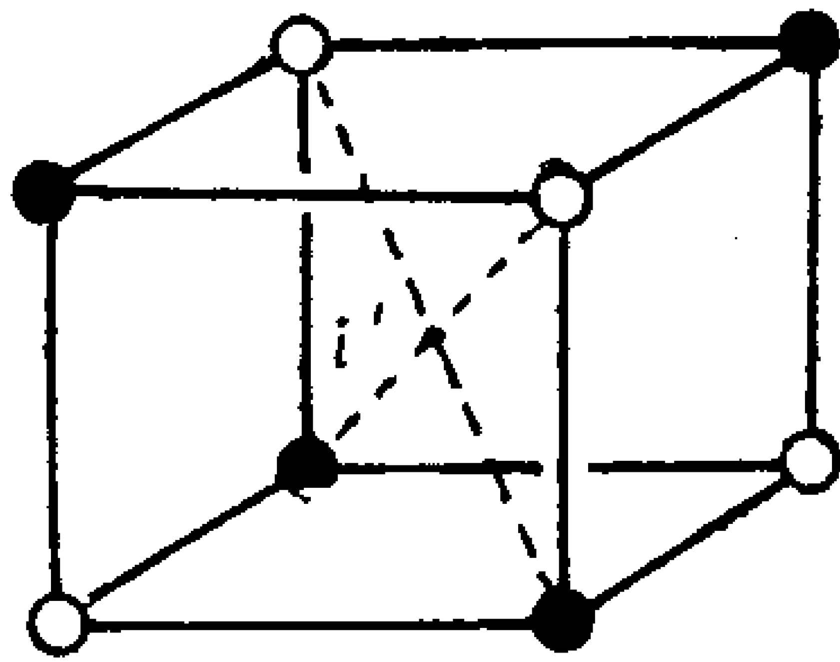


图 9.5　反反演中心

（4）反象转轴　如图9.6所示，有$\bar{1}'$，$\bar{2}'$，$\bar{3}'$，$\bar{4}'$，$\bar{6}'$，也是5种。实际上，$\bar{1}'=i'$，$\bar{2}'=m'$，$\bar{3}'=3+i'$，$\bar{6}'=3+m'$。此外，反映转轴同反象转轴有对应相等关系，可以由反象转轴完全代替。

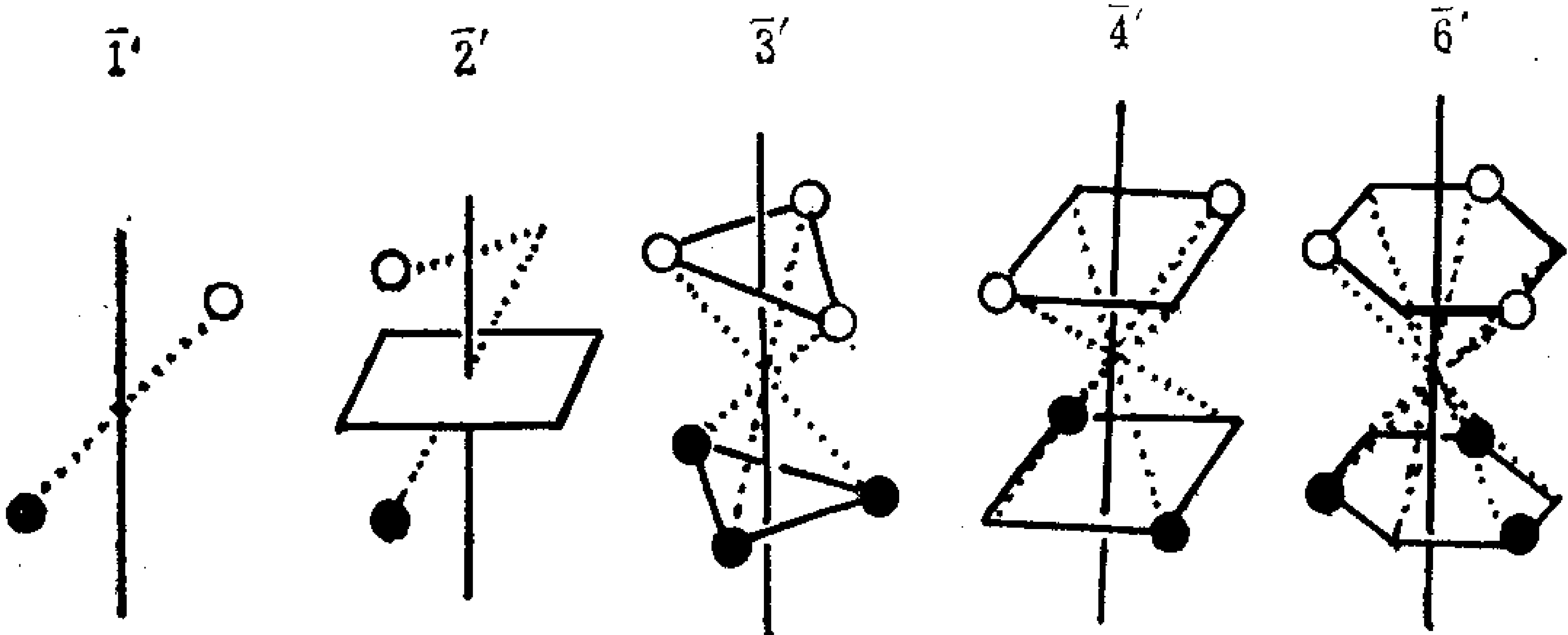


图 9.6　反象转轴

以上都是点式反对称要素，归纳起来只有8种独立的反对称要素，即1′，2′，3′，4′，6′，i'，m'，$\bar{4}'$。它们相组合构成反点群。

（5）反平移矢量　由于空间点阵的平移矢量为$\boldsymbol{t}$，而两次反平移的连续操作应为平移矢量，所以反平移矢量必为$\boldsymbol{t}/2$，表为$\boldsymbol{t}'$。显然，$\boldsymbol{t}'=0$的反平移操作将导出二色相迭加的灰色

对称。

（6）反螺旋轴　如图9.7所示，其中$3'_1$和$3'_2$也和$3'$一样是灰色反螺旋对称轴。

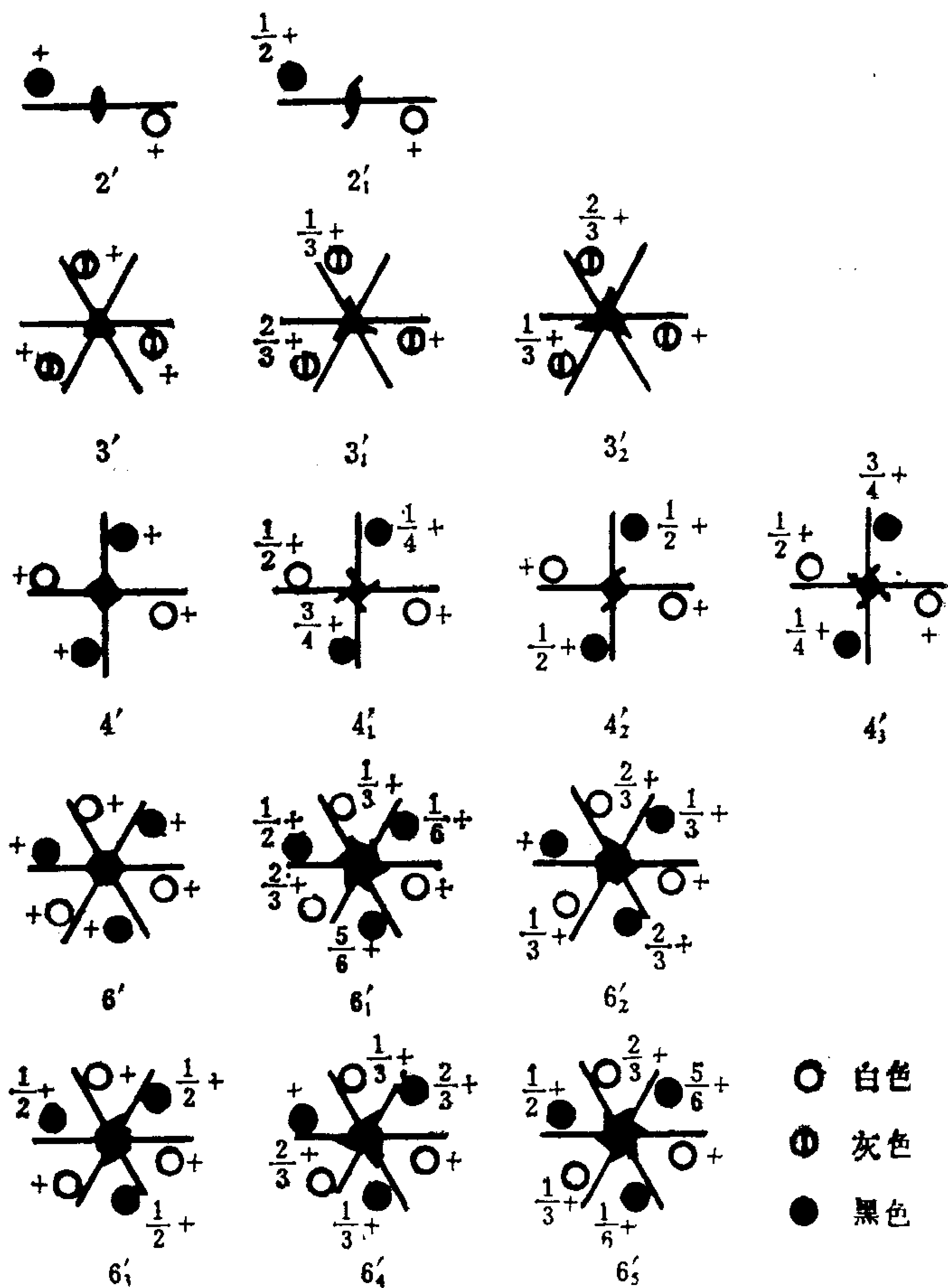
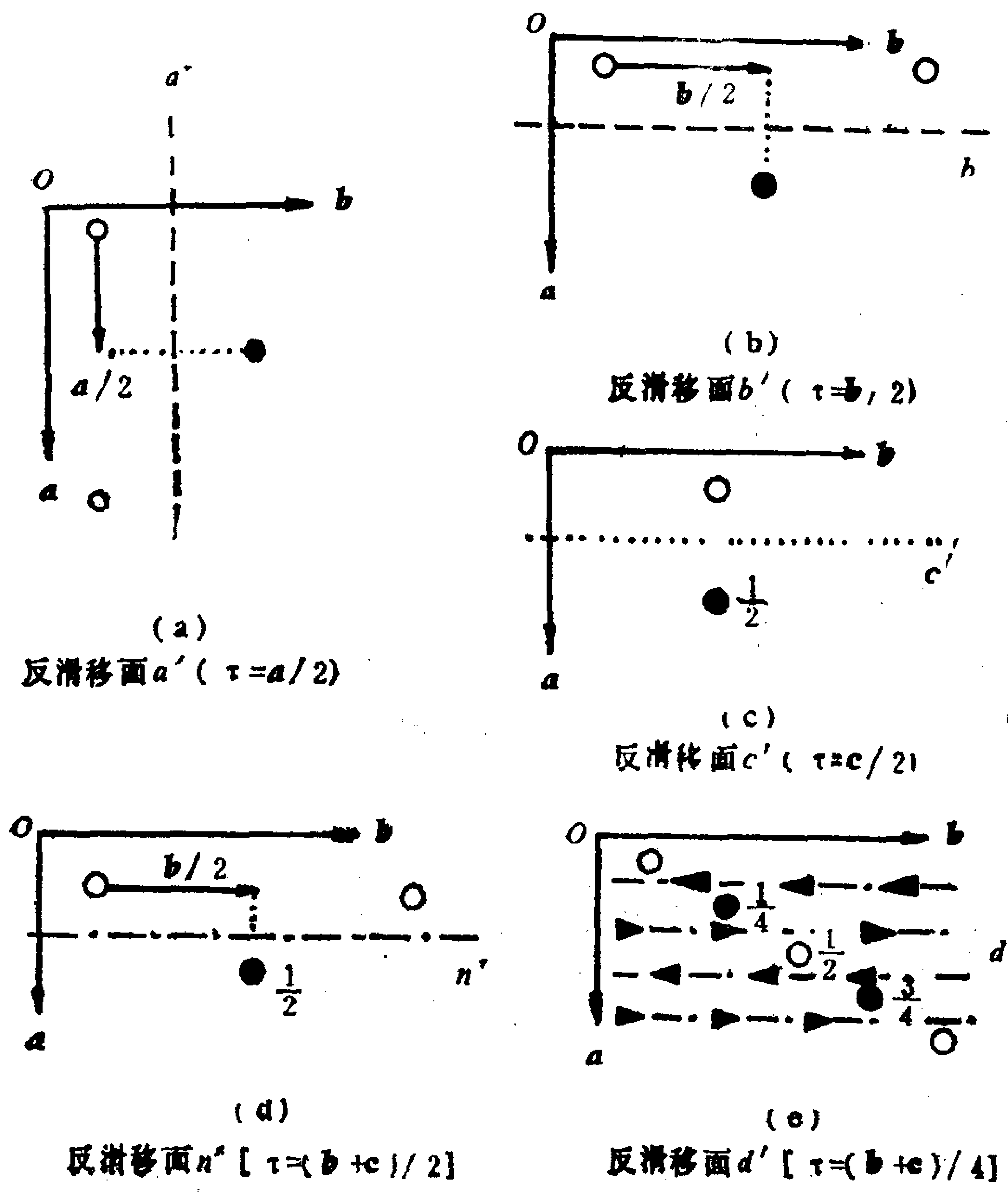


图 9.7　各种反螺旋轴的正投影图

（7）反滑移面　如图9.8所示，有a'，b'，c'，n'，d'，共5种。

（5），（6）和（7）都是非点式反对称要素。

以上点式和非点式反对称要素的组合，构成反对称空间群。



(a) 反滑移面a'（$\tau=a/2$）

(b) 反滑移面b'（$\tau=b/2$）

(c) 反滑移面c'（$\tau=c/2$）

(d) 反滑移面n'［$\tau=(b+c)/2$］

(e) 反滑移面d'［$\tau=(b+c)/4$］

图 9.8 各种反滑移面的正投影图

9.3 二维二色群

前一节我们介绍了反对称操作和反对称要素，即二色对称操作和二色对称要素。现在，我们来讨论它们的组合所构成的二色群，包括二色平移群、二色点群和二色空间群。为了纪念最早的

研究者，二色群也被称为苏布尼可夫群。

前已指出，在二色对称操作中，除了黑白二色之外还有灰色。于是，二色群可分为3种类型：单色群，即全黑色或全白色的群；灰色群，即完全中性的群；黑白群，即黑色和白色兼有的群。

在本节中，我们介绍二维的二色群，因为这种二维的群比较容易理解，在下一节，我们再推广到三维的二色群。

在第5章中，我们曾指出有10种二维点群、4种二维晶系、5种二维布喇菲点阵和17种二维空间群，这些是进一步推导二维二色群的出发点。

（1）*二维二色点群* 从二维点群出发，可以导出31种二维二色点群。它们分为3种类型如下：

单色点群 与位置对称的10种二维点群相同，描述单色的二维点群也是10种。

灰色点群 描述灰色的群同样是10种，不过每一种灰色点群的阶都是它对应的点群的阶的2倍。它所包含的对称操作，有半数是位置对称的点操作，和对应的点群中操作个数相同；而另一半是描述颜色变化的点操作，它等于位置对称操作和反恒同操作相乘。

黑白点群 这是黑白兼有的群，但没有灰色基元，因此可以说，这是真正的二维二色群。这种群中，由于改变黑白颜色的对称操作连续进行两次，就变为一般的位置对称操作，所以其中必有半数为位置对称操作。因此，只有群的阶为偶数的点群才有对应的黑白点群。点群1和3没有对应的黑白点群，但点群$2mm$，$4mm$和$6mm$各有两个对应的黑白点群，于是二维黑白点群有11种。

附录O给出31种二维二色点群的国际符号和它们的图示。

图9.9所示是由二维点群4导出的3种二维二色点群。不难看出，黑白点群$4'$的阶仍为4，但灰色点群的阶增为8，其对

称操作为$\{E, 4, 4^2, 4^3, 1', 4', 4'^2, 4'^3\}$。

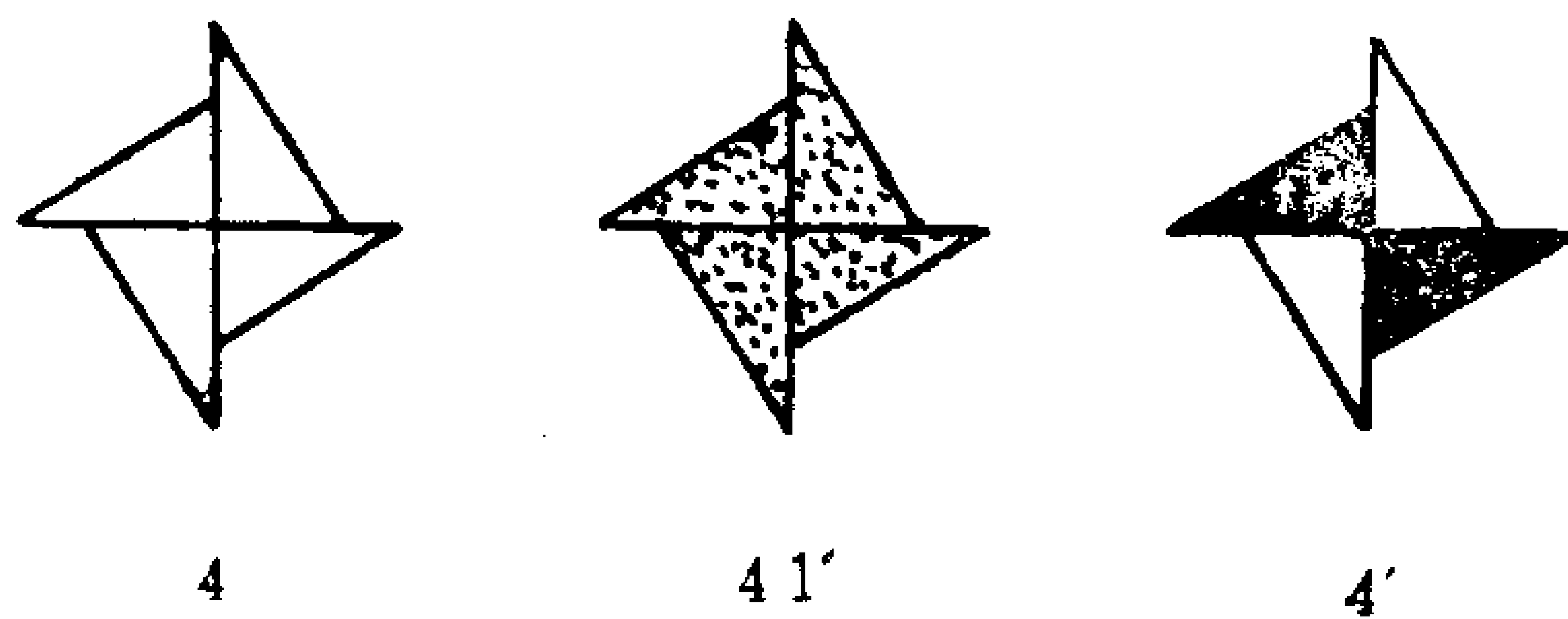


图 9.9 由点群 4 导出的二色点群

（2）二维二色布喇菲点阵 二维二色布喇菲点阵是在 5 种二维布喇菲点阵的棱边中点或晶胞中心添加第二色格点而成，由此导出 5 种黑白布喇菲点阵。此外，原来的二维布喇菲点阵也应归属于二色范畴。所以，共有10种二维二色布喇菲点阵，如图9.10所示。图中右下标符号 b' 或 c' 表示在晶胞的 $\boldsymbol{b}$ 边中点或晶胞的中心有添加的第二色格点。

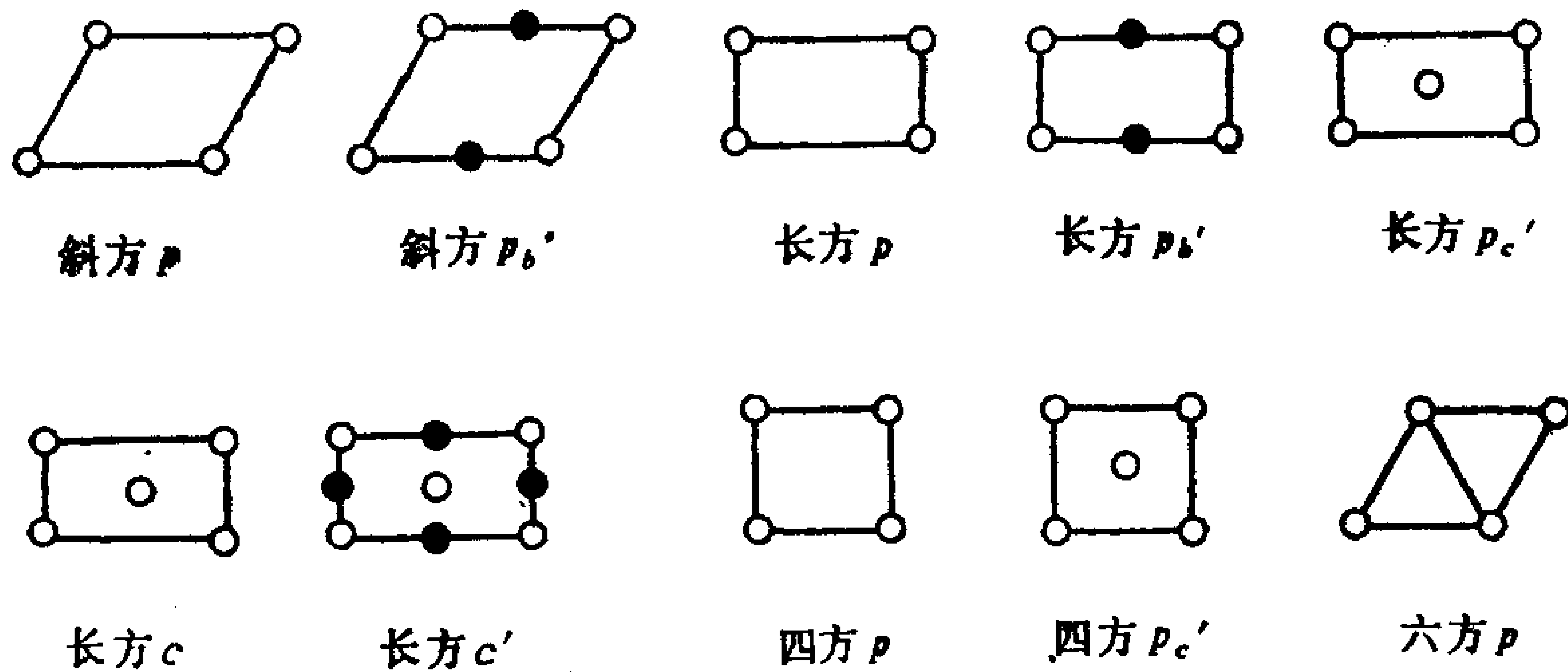


图 9.10 10种二维二色布喇菲点阵

（3）二维二色空间群 与二维二色点群相仿，二维二色空间群（二色平面群）可分为以下 4 种类型：

单色平面群 与位置对称的平面群相同，有17种描述单色的平面群。

灰色平面群 这也有17种，不过每一种灰色平面群的阶是对应的平面群的阶的 2 倍，其中半数操作为位置对称操作，其余半

数操作是位置对称操作和反恒同操作之积。

不含反平移的黑白平面群 这是由 5 种单色布喇菲点阵和黑白点群为基础导出的黑白平面群。这种黑白平面群的阶与对应的平面群的阶相等，其中半数对称操作构成平面群的一个子群，另外半数对称操作是这个子群和反恒同操作之积。由于平面群的子群可能不止一种，所以与其对应的黑白平面群也可能不止一种。于是，由此导出的不含反平移的黑白平面群共有26种。

含有反平移的黑白平面群 这是以 5 种二色布喇菲点阵和黑白点群为基础导出的黑白平面群。由于黑白布喇菲点阵实际上可视为由相同的黑色点阵和白色点阵相互穿插而成，所以黑白平面群的对称操作可分为两部分。一部分是由白色点阵导出的对称操作，另一部分是这些对称操作再同反平移相乘得到的结果。由此导出的含有反平移的黑白平面群共有20种。

以上 4 种类型的二色平面群总共有80种。附录 N所给出的80种层群的图示，也正是80种二色平面群的图示。在图中，带有圆点的三角形代表灰色。于是，我们不难认出哪些是单色平面群，哪些是灰色平面群以及哪些是黑白平面群。

9.4 三维二色群

在二维二色群的基础上，很容易推广到三维二色群。

（1）三维二色点群 三维二色点群共有 122 种，可分为以下 3 种类型：

单色点群 与位置对称的点群相同，有32种。

灰色点群 也有32种，但每种灰色点群的阶是对应的单色点群的阶的 2 倍。

黑白点群 这是黑白兼有但没有灰色的点群，有58种。

附录 P给出 122 种三维二色点群的国际符号和58种黑白点群的极射赤面投影图。

（2）三维二色布喇菲点阵　三维二色布喇菲点阵是在14种布喇菲点阵的棱边中点、面中心或体中心添加第二色而成，共有36种，其中黑白兼有的22种，单色的14种。黑白兼有的也可以视为由相同的黑白点阵相互穿插而成。由于穿插方式不同，黑白点阵增加为22种。

附录Q给出36种二色布喇菲点阵图示。有趣的是，在立方晶系中，除了单色的简单、面心和体心 3 种点阵以外，新增加两种黑白点阵，而这两种新点阵的构型分别与 NaCl 结构和 CsCl 结构相同。

（3）三维二色空间群　三维二色空间群也和二维二色空间群相同，可分为 4 种类型：

单色空间群　有 230 种。

灰色空间群　也有 230 种。每个灰色空间群的阶是对应的单色空间群的阶的 2 倍。

不含反平移的黑白空间群　这是以单色布喇菲点阵和黑白点群为基础导出的，每种黑白空间群的阶与其对应的单色空间群的阶相等。这种黑白空间群有 674 种。

含有反平移的黑白空间群　这是以二色布喇菲点阵和黑白点群为基础导出的，每种黑白空间群的阶是与其对应的单色空间群的阶的 2 倍。这种黑白空间群有 517 种。

以上 4 种类型的二色空间群共有1651种。如果按 7 种晶系归属，三斜晶系有 7 种，单斜晶系有91种，正交晶系有 562 种，四方晶系有 570 种，三方和六方晶系有 272 种，立方晶系有 149 种。附录 R给出1651种二色空间群总表。

9.5 习　　题

1）试就31种带群指出：（1）带群的点群；（2）有反演中心的带群。

2）试分析以下物体所具有的群：（1）铺设在均匀分布的枕木上的铁轨；（2）自行车用的链条；（3）等径球的两层密堆积。

3）如果将 NaCl 结构中的 Na^+ 和 Cl^- 视为电荷性质相反的粒子，试找出其中反对称要素。

4）参阅附录N。（1）写出单色平面群和灰色平面群的国际符号；（2）试在黑白群 $p4/n$ 的图上画出各种对称要素的位置。

附　　录

附录 A　群的初步知识

（1）群的概念

群的要素　包括两方面要素：

（i）元素的集合。群元素的集合可以是数、也可以是某种操作的集合。

（ii）运算方法。通常称为乘法，这是通常概念上的乘法的推广，可以是数的相加、相乘，也可以是操作的连续进行。

群的定义　元素 $g_0, g_1, \cdots, g_i, \cdots$ 的集合 G，按规定的乘法运算，如果满足以下四条性质，则称为群。

（i）封闭性。群中任意二元素相乘的结果仍为群的一个元素，即：若 g_i，$g_j \in G$，则有 $g_i g_j = g_k \in G$。

（ii）群中有单位元素 g_0，对任意元素 $g_i \in G$，均有 $g_0 g_i = g_i g_0 = g_i$。

（iii）任意元素 $g_i \in G$ 均有逆元素 $g_i^{-1} \in G$，可以使 $g_i g_i^{-1} = g_i^{-1} g_i = g_0$。

（iv）结合律。即：若 g_i，g_j，$g_k \in G$，则有 $g_i(g_j g_k) = (g_i g_j) g_k$。

群的阶　群的元素数目称为群的阶。群的阶可为有限或无限，相应的群称为有限群或无限群。

交换群　若群的乘法满足交换律，则称为交换群，又称为阿贝尔群。此时，对于 $g_i, g_j \in G$，有 $g_i g_j = g_j g_i$。

循环群　若群的元素为 $A, A^2, \cdots, A^n = E$，此处 E 为单位元

素，则称此群为循环群，群的阶为 n。

现以点群 $3m(C_{3v})$为例说明之。

点群 $3m(C_{3v})$ 的示性体为纵向拉长的四面体，其底面为正三角形，如图 A.1(a) 所示。群的元素是6个对称操作：E，C_3，C_3^{-1}，σ_1，σ_2，σ_3。元素的乘法是对称操作的连续操作。藉助于图 A.1(b) 的极射赤面投影图，很容易排出群元素的乘法表，如表 A.1。

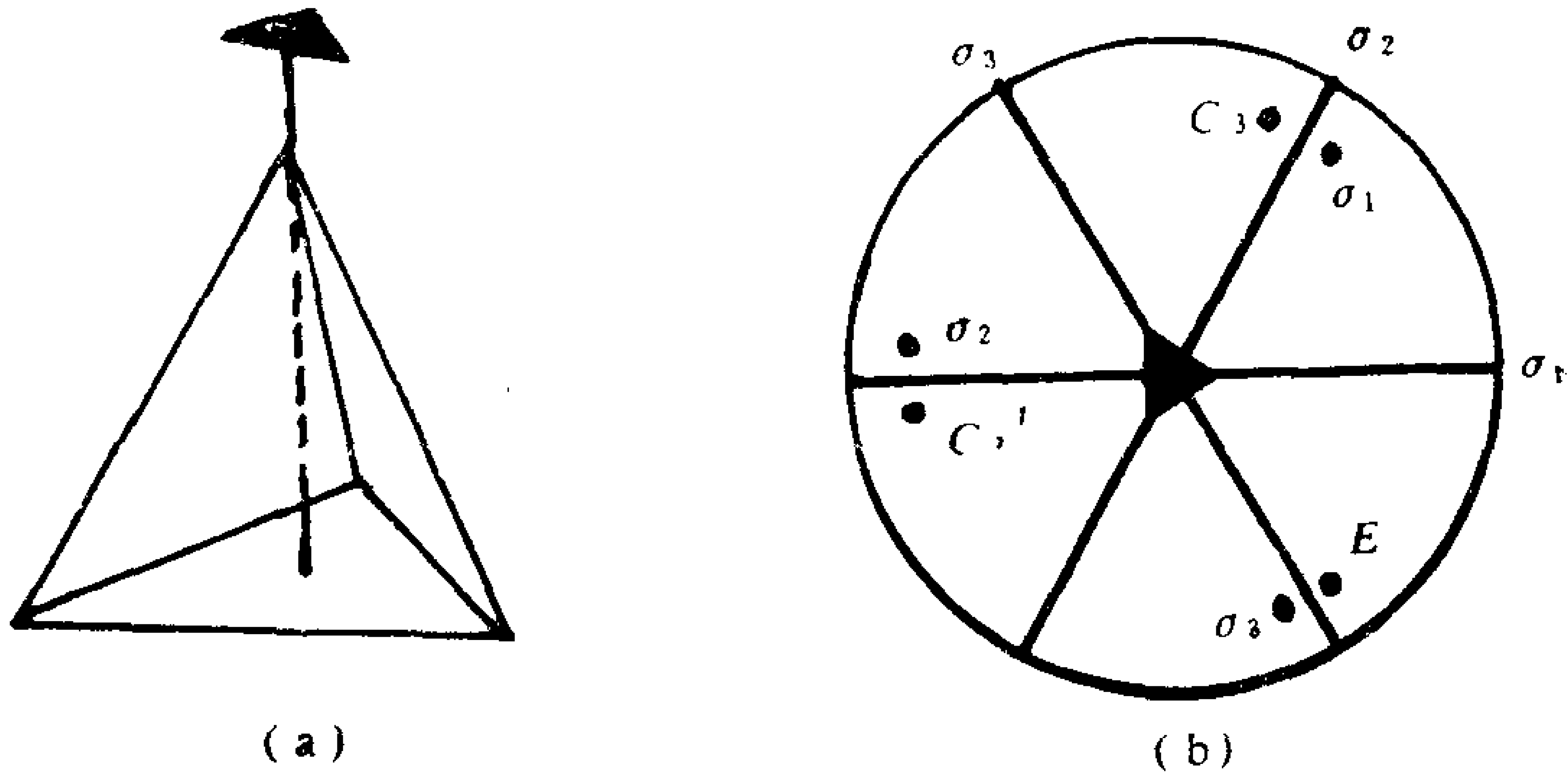


图 A.1　点群3m(C3v)的示性体和极射赤面投影

根据乘法表，不难检验群的四条定义是完全满足的。

表 A.1　C_{3v} 群元素乘法表

C_{3v}群	E	C_3	C_3^{-1}	σ_1	σ_2	σ_3
E	E	C_3	C_3^{-1}	σ_1	σ_2	σ_3
C_3	C_3	C_3^{-1}	E	σ_2	σ_3	σ_1
C_3^{-1}	C_3^{-1}	E	C_3	σ_3	σ_1	σ_2
σ_1	σ_1	σ_3	σ_2	E	C_3^{-1}	C_3
σ_2	σ_2	σ_1	σ_3	C_3	E	C_3^{-1}
σ_3	σ_3	σ_2	σ_1	C_3^{-1}	C_3	E

（2）共轭元素和共轭元素类

共轭元素　设 $g_i, g_j \in G$，若有 $g_h \in G$，使 $g_h g_i g_h^{-1} = g_j$，则

称 g_j 为 g_i 的共轭元素。

若 g_j 为 g_i 的共轭元素，可证明 g_i 也为 g_j 的共轭元素，即共轭关系是相互的，可称为互共轭。

共轭元素类 若干个相互共轭的元素的集合称为共轭元素类，或简称类。

利用极射赤面投影图或乘法表，很容易找到群内的各个类。例如点群 $3m(C_{3v})$，为了找到和 σ_1 共轭的元素，作 $g_i\sigma_1g_i^{-1}$，使 g_i 取遍群内所有元素，所得结果是 σ_1，σ_2 和 σ_3，所以这个共轭类由 σ_1，σ_2和σ_3三个元素组成。其它依此类推。表 A.2 是点群 $3m(C_{3v})$ 的类。这个群有三个类：$\{E\}$，$\{C_3,C_3^{-1}\}$，$\{\sigma_1,\sigma_2,\sigma_3\}$。

表 A.2 C_{3v}群的共轭类

g_i	E	C_3	C_3^{-1}	σ_1	σ_2	σ_3	共轭类
$g_i^{-1}Eg_i$	E	E	E	E	E	E	$\{E\}$
$g_i^{-1}C_3g_i$	C_3	C_3	C_3	C_3^{-1}	C_3^{-1}	C_3^{-1}	$\{C_3, C_3^{-1}\}$
$g_i^{-1}\sigma_1g_i$	σ_1	σ_2	σ_3	σ_1	σ_2	σ_3	$\{\sigma_1,\sigma_2,\sigma_3\}$

（3）子群和陪集

子群 若H为G的子集合，而按群G的乘法H也构成群，则称H为G的子群。

陪集 设H为G的子群，取任一元素 $g_i\in G$，但 $g_i\notin H$，则 g_iH 和Hg_i 分别称为子群H的左陪集和右陪集。又取一元素 $g_j\notin H$且$\notin g_iH$（或Hg_i），则又可得子群H的另一个左陪集g_jH（或右陪集 Hg_j）。依此类推，可将群G按子群H分为若干陪集。

可以证明，各陪集和子群相互之间没有相同元素，而群中每一元素必属于某一陪集或子群。于是，群的全部元素分属于子群和各个陪集，每个陪集中的元素个数等于子群的阶。因此，子群

的阶必为母群的阶的因子。

正规子群 一般左陪集和右陪集不一定相等。若子群H的左陪集等于右陪集，则称H为正规子群。此时，由$g_iH=Hg_i$可得$g_iHg_i^{-1}=H$，即H经共轭变换后仍为其本身，故正规子群又称为不变子群。正规子群由完整的类组成。

例如，点群$3m(C_{3v})$中有四个子群：$3(C_3)\{E,C_3,C_3^{-1}\}$，$m_1(\sigma_1)\{E,\sigma_1\}$，$m_2(\sigma_2)\{E,\sigma_2\}$，$m_3(\sigma_3)\{E,\sigma_3\}$，其中$3(C_3)$为正规子群。对于这个正规子群，只有一个陪集$\{\sigma_1,\sigma_2,\sigma_3\}$。

（4）商群

定义 设H为G的正规子群，今将G按H分为陪集$f_i=g_iH$，并令$f_1=H$，则集合$L=\{f_1,f_2,\cdots,f_i,\cdots\}$构成群，称为群$G$关于子群$H$的商群，表为$L=G/H$。

例如，点群$3m(C_{3v})$关于$3(C_3)$群的商群是一个2阶群，其元素为$f_1=\{E,C_3,C_3^{-1}\}$，$f_2=\{\sigma_1,\sigma_2,\sigma_3\}$。

（5）群的同构和同态

同构 设有两个群F和G，其中元素一一对应，即$f_i\leftrightarrow g_i$，$f_if_j\leftrightarrow g_ig_j$，则称$F$和$G$同构。这种同构的群有完全相同的阶和乘法表。

同态 设有两个群F和G，每一元素$f_k^{(i)}$恒有一个确定的对应元素g_k，但反之不成立，即与g_k对应的有若干个$f_k^{(i)}$，则称群F和G同态。同态的群有不同的阶，F的阶大于G的阶。若阶相等，则转化为同构。同态的群也可以写出相同的乘法表，这只要将g_k写成多个，使其和$f_k^{(i)}$一一对应即可。

例如，点群$3m(C_{3v})$关于正规子群$3(C_3)$的商群含有两个元素，$3m(C_{3v})$群与这个商群同态。

（6）直积

定义 设有两个群H和K，它们的阶依次为p和q，除单位元素外，没有其它共有元素。现将元素组合成h_ik_j（$i=1,2,\cdots,p$；$j=1,2,\cdots,q$），并定义乘法规则，$(h_ik_j)\cdot(h_mk_n)=(h_i\cdot h_m)$

$(k_j \cdot k_n) = h_r k_s$，则可证明所有 $h_i k_j$ 的集合构成新的群 G，其阶为 $pq = u$，称为直积群。

根据 H 群和 K 群是否是 G 群的正规子群，可将直积群分为三种：（i）直积，H 和 K 都是 G 的正规子群，(ii）半直积，H 和 K 有一个是 G 的正规子群，另一个是非正规子群；(iii)弱直积，H 和 K 都不是 G 的正规子群。

附录 B 32 种晶体学点群

32 种晶体学点群表

这里，列出了32种晶体学点群的熊夫利符号、国际符号和完全的国际符号。也列出了按类归类的对称要素。最后，还列出了空间群的序号，这些空间群的商群是与这一行的点群对应的。

熊夫利符号	国际符号	完全的国际符号	对称要素	空间群
三斜				
C_1	1	1	E	1
$S_2(C_i)$	$\bar{1}$	$\bar{1}$	$E\ i$	2
单斜				
C_2	2	2	$E\ C_2$	3-5
$C_{1h}(C_s)$	m	m	$E\ \sigma_h$	6-9
C_{2h}	$2/m$	$\frac{2}{m}$	$E\ C_2\ i\ \sigma_h$	10-15
正交				
$D_2(V)$	222	222	$E\ C_2\ C_2'\ C_2'$	16-24
C_{2v}	$mm2$	$mm2$	$E\ C_2\ \sigma_v\ \sigma_v$	25-46
$D_{2h}(V_h)$	mmm	$\frac{222}{mmm}$	$E\ C_2\ C_2'\ C_2'\ i\ \sigma_h\ \sigma_v\ \sigma_v$	47-74

熊夫利符号	国际符号	完全的国际符号	对称要素	空间群
四方				
C_4	4	4	$E\ 2C_4\ C_2$	75-80
S_4	$\bar{4}$	$\bar{4}$	$E\ 2S_4\ C_2$	81-82
C_{4h}	$4/m$	$\frac{4}{m}$	$E\ 2C_4\ C_2\ i\ 2S_4\ \sigma_h$	83-88
D_4	422	422	$E\ 2C_4\ C_2\ 2C_2'\ 2C_2''$	89-98
C_{4v}	$4mm$	$4mm$	$E\ 2C_4\ C_2\ 2\sigma_v\ 2\sigma_d$	99-110
$D_{2d}(V_d)$	$\bar{4}2m$	$\bar{4}2m$	$E\ C_2\ 2C_2'\ 2\sigma_d\ 2S_4$	111-122
D_{4h}	$4/mmm$	$\frac{422}{mmm}$	$E\ 2C_4\ C_2\ 2C_2'\ 2C_2''$ $i2S_4\ \sigma_h\ 2\sigma_v\ 2\sigma_d$	123-142
三方（菱形）				
C_3	3	3	$E\ 2C_3$	143-146
$S_6(C_{3i})$	$\bar{3}$	$\bar{3}$	$E\ 2C_3\ i\ 2S_6$	147-148
D_3	32	32	$E\ 2C_3\ 3C_2$	149-155
C_{3v}	$3m$	$3m$	$E\ 2C_3\ 3\sigma_v$	156-161
D_{3d}	$\bar{3}m$	$\bar{3}\frac{2}{m}$	$E\ 2C_3\ 3C_2\ i\ 2S_6\ 3\sigma_v$	162-167
六方				
C_6	6	6	$E\ 2C_6\ 2C_3\ C_2$	168-173
C_{3h}	$\bar{6}$	$\bar{6}$	$E\ 2C_3\ \sigma_h\ 2S_3$	174
C_{6h}	$\frac{6}{m}$	$\frac{6}{m}$	$E\ 2C_6\ 2C_3\ C_2\ i\ 2S_3$ $2S_6\ \sigma_h$	175-176
D_6	622	622	$E\ 2C_6\ 2C_3\ C_2\ 3C_2'\ 3C_2''$	177-182
C_{6v}	$6mm$	$6mm$	$E\ 2C_6\ 2C_3\ C_2\ 3\sigma_v\ 3\sigma_d$	183-186
D_{3h}	$\bar{6}m2$	$\bar{6}m2$	$E\ 2C_3\ 3C_2\ \sigma_h\ 2S_3\ 3\sigma_v$	187-190
D_{6h}	$6/mmm$	$\frac{6}{m}\frac{2}{m}\frac{2}{m}$	$E\ 2C_6\ 2C_3\ C_2\ 3C_2'\ 3C_2''$ $i\ 2S_3\ 2S_6\ \sigma_h\ 3\sigma_v\ 3\sigma_d$	191-194

32种晶体学点群表（续）

熊夫利符号	国际符号	完全的国际符号	对称要素	空间群
立方				
T	23	23	E $8C_3$ $3C_2$	195-199
T_h	$m3$	$\frac{2}{m}\bar{3}$	E $8C_3$ $3C_2$ i $8S_6$ $3\sigma_h$	200-206
O	432	432	E $8C_3$ $3C_2$ $6C_2$ $6C_4$	207-214
T_d	$\bar{4}3m$	$\bar{4}3m$	E $8C_3$ $3C_2$ $6\sigma_d$ $6S_4$	215-220
O_h	$m3m$	$\frac{4}{m}\bar{3}\frac{2}{m}$	E $8C_3$ $3C_2$ $6C_2$ $6C_4$ i $8S_6$ $3\sigma_h$ $6\sigma_d$ $6S_4$	221-230

32种点群的极射赤面投影图

这里，给出了32种点群的极射赤面投影图。需要指出，单斜晶系第一种定向和第二种定向的极射赤面投影图初看起来似乎不同，但实际上只不过是相同点群的不同投影而已。（选自《国际表》26）。

Tirclinic	Monooclinic(Lst setting)	Tetragonal
1	2	4
—	$m(=\bar{2})$	$\bar{4}$
	$2/m$	$4/m$
MOnoclinic(2nd setting)	Orthorhombic	
2	222	422
m	$mm2$	$4mm$
—	—	$\bar{4}2m$
$2/m$	mmm	$4/mmm$

Trigonal	Hexagonal	Cubic
3	6	23
—	$\bar{6}$	—
$\bar{3}$	$6/m$	$m3$
	622	432
$3m$	$6mm$	—
—	$\overline{62}m$	$\overline{43}m$
$\bar{3}m$	$6/mmm$	$m3m$

附录 C　点对称操作的矩阵

这里给出的矩阵是关于主动操作 $\boldsymbol{r}' = R\boldsymbol{r}$ 的矩阵。由此，用矩阵 R 乘某一坐标位矢 $\boldsymbol{r} \equiv (x, y, z)$，就得到与其对称相关的坐标。在这里，我们将这些矩阵操作按照它们对称要素的方向做了归类。其中，仅用于六方(和三方)晶系的矩阵，明确地另加一个字母 H 作为标记。所有这些矩阵，其中任何一个矩阵的行列式总等于 ±1，第一类点操作是 +1，而第二类点操作（或反演）是 −1。

[0 0 0] **方向**

$$1(E)\begin{bmatrix}1&0&0\\0&1&0\\0&0&1\end{bmatrix}\qquad \bar{1}(i)\begin{bmatrix}-1&0&0\\0&-1&0\\0&0&-1\end{bmatrix}$$

[1 0 0] **方向**

$$2(C_2)\begin{bmatrix}1&0&0\\0&-1&0\\0&0&-1\end{bmatrix}\qquad \bar{2}\equiv m(\sigma)\begin{bmatrix}-1&0&0\\0&1&0\\0&0&1\end{bmatrix}$$

$$H\quad 2(C_2)\begin{bmatrix}1&-1&0\\0&-1&0\\0&0&-1\end{bmatrix}\qquad \bar{2}\equiv m(\sigma)\begin{bmatrix}-1&1&0\\0&1&0\\0&0&1\end{bmatrix}$$

$$4(C_4)\begin{bmatrix}1&0&0\\0&0&-1\\0&1&0\end{bmatrix}\qquad \bar{4}(S_4^3)\begin{bmatrix}-1&0&0\\0&0&-1\\0&1&0\end{bmatrix}$$

$$4^2(C_4^2)=2(C_2)\qquad \bar{4}^2(S_4^2)=2(C_2)$$

$$4^3(C_4^3)\begin{bmatrix}1&0&0\\0&0&1\\0&-1&0\end{bmatrix}\qquad \bar{4}^3(S_4)\begin{bmatrix}-1&0&0\\0&0&1\\0&-1&0\end{bmatrix}$$

[0 1 0] **方向**

$$2(C_2)\begin{bmatrix}-1&0&0\\0&1&0\\0&0&-1\end{bmatrix}\qquad \bar{2}\equiv m(\sigma)\begin{bmatrix}1&0&0\\0&-1&0\\0&0&1\end{bmatrix}$$

$$H\quad 2(C_2)\begin{bmatrix}-1&0&0\\-1&1&0\\0&0&-1\end{bmatrix}\qquad \bar{2}\equiv m(\sigma)\begin{bmatrix}1&0&0\\1&-1&0\\0&0&1\end{bmatrix}$$

$$4(C_4)\begin{bmatrix}0&0&1\\0&1&0\\-1&0&0\end{bmatrix}\qquad \bar{4}(S_4^3)\begin{bmatrix}0&0&1\\0&-1&0\\-1&0&0\end{bmatrix}$$

$$4^2(C_4^2)=2(C_2)\qquad \bar{4}^2(S_4^2)=2(C_2)$$

$$4^3(C_4^3)\begin{bmatrix}0&0&-1\\0&1&0\\1&0&0\end{bmatrix}\qquad \bar{4}^3(S_4)\begin{bmatrix}0&0&-1\\0&-1&0\\1&0&0\end{bmatrix}$$

[0 0 1] 方向

$$2(C_2)\begin{bmatrix}-1&0&0\\0&-1&0\\0&0&1\end{bmatrix}\qquad \bar{2}\equiv m(\sigma)\begin{bmatrix}1&0&0\\0&1&0\\0&0&-1\end{bmatrix}$$

$$H\quad 3(C_3)\begin{bmatrix}0&-1&0\\1&-1&0\\0&0&1\end{bmatrix}\qquad \bar{3}(S_6^5)\begin{bmatrix}0&1&0\\-1&1&0\\0&0&-1\end{bmatrix}$$

$$H\quad 3^2(C_3^2)\begin{bmatrix}-1&1&0\\-1&0&0\\0&0&1\end{bmatrix}\qquad \bar{3}^5(S_6)\begin{bmatrix}1&-1&0\\1&0&0\\0&0&-1\end{bmatrix}$$

$$H\qquad \bar{3}^2(S_6^4)=3^2(C_3^2)$$

$$H\qquad \bar{3}^3(S_6^3)=\bar{1}(i)$$

$$H\qquad \bar{3}^4(S_6^2)=3(C_3)$$

$$4(C_4)\begin{bmatrix}0&-1&0\\1&0&0\\0&0&1\end{bmatrix}\qquad \bar{4}(S_4^3)\begin{bmatrix}0&1&0\\-1&0&0\\0&0&-1\end{bmatrix}$$

$4^2(C_4^2)=2(C_2)$ $\qquad$ $\bar{4}^2(S_4^2)=2(C_2)$

$$4^3(C_4^3)\begin{bmatrix}0&1&0\\-1&0&0\\0&0&1\end{bmatrix}\qquad \bar{4}^3(S_4)\begin{bmatrix}0&-1&0\\1&0&0\\0&0&-1\end{bmatrix}$$

$$H\quad 6(C_6)\begin{bmatrix}1&-1&0\\1&0&0\\0&0&1\end{bmatrix}\qquad \bar{6}(S_3^5)\begin{bmatrix}-1&1&0\\-1&0&0\\0&0&-1\end{bmatrix}$$

$H\quad 6^2(C_6^2)=3(C_3)$ $\qquad$ $\bar{6}^2(S_3^4)=3(C_3)$

$H\quad 6^3(C_6^3)=2(C_2)$ $\qquad$ $\bar{6}^3(S_3^3)=m(\sigma)$

$H\quad 6^4(C_6^4)=3^2(C_3{}^2)$ $\qquad$ $\bar{6}^4(S_3^2)=3^2(C_3{}^2)$

$$H\quad 6^5(C_6^5)\begin{bmatrix}0&1&0\\-1&1&0\\0&0&1\end{bmatrix}\qquad \bar{6}^5(S_3)\begin{bmatrix}0&-1&0\\1&-1&0\\0&0&-1\end{bmatrix}$$

[1 1 0] **方向**

$$2(C_2)\begin{bmatrix}0&1&0\\1&0&0\\0&0&-1\end{bmatrix}\qquad \bar{2}\equiv m(\sigma)\begin{bmatrix}0&-1&0\\-1&0&0\\0&0&1\end{bmatrix}$$

[1 0 1] **方向**

$$2(C_2)\begin{bmatrix}0&0&1\\0&-1&0\\1&0&0\end{bmatrix}\qquad \bar{2}\equiv m(\sigma)\begin{bmatrix}0&0&-1\\0&1&0\\-1&0&0\end{bmatrix}$$

[0 1 1] **方向**

$$2(C_2)\begin{bmatrix}-1&0&0\\0&0&1\\0&1&0\end{bmatrix}\qquad \bar{2}\equiv m(\sigma)\begin{bmatrix}1&0&0\\0&0&-1\\0&-1&0\end{bmatrix}$$

[1 $\bar{1}$ 0] **方向**

$$2(C_2)\begin{bmatrix}0&-1&0\\-1&0&0\\0&0&-1\end{bmatrix}\qquad \bar{2}\equiv m(\sigma)\begin{bmatrix}0&1&0\\1&0&0\\0&0&1\end{bmatrix}$$

$[\bar{1}\ 0\ 1]$ **方向**

$$2(C_2)\begin{bmatrix}0&0&-1\\0&-1&0\\-1&0&0\end{bmatrix}\quad \bar{2}\equiv m(\sigma)\begin{bmatrix}0&0&1\\0&1&0\\1&0&0\end{bmatrix}$$

$[0\ 1\ \bar{1}]$ **方向**

$$2(C_2)\begin{bmatrix}-1&0&0\\0&0&-1\\0&-1&0\end{bmatrix}\quad \bar{2}\equiv m(\sigma)\begin{bmatrix}1&0&0\\0&0&1\\0&1&0\end{bmatrix}$$

$[1\ 1\ 1]$ **方向**

$$3(C_3)\begin{bmatrix}0&0&1\\1&0&0\\0&1&0\end{bmatrix}\quad \bar{3}(S_6^5)\begin{bmatrix}0&0&-1\\-1&0&0\\0&-1&0\end{bmatrix}$$

$$3^2(C_3^2)\begin{bmatrix}0&1&0\\0&0&1\\1&0&0\end{bmatrix}\quad \bar{3}^5(S_6)\begin{bmatrix}0&-1&0\\0&0&-1\\-1&0&0\end{bmatrix}$$

$$\bar{3}^2(S_6^4)=3^2(C_3{}^2)$$
$$\bar{3}^3(S_6^3)=\bar{1}(i)$$
$$\bar{3}^4(S_6^2)=3(C_3)$$

$[\bar{1}\ 1\ 1]$ **方向**

$$3(C_3)\begin{bmatrix}0&-1&0\\0&0&1\\-1&0&0\end{bmatrix}\quad \bar{3}(S_6^5)\begin{bmatrix}0&1&0\\0&0&-1\\1&0&0\end{bmatrix}$$

$$3^2(C_3^2)\begin{bmatrix}0&0&-1\\-1&0&0\\0&1&0\end{bmatrix}\quad \bar{3}^5(S_6)\begin{bmatrix}0&0&1\\1&0&0\\0&-1&0\end{bmatrix}$$

$$\bar{3}^2(S_6^4)=3^2(C_3^2)$$
$$\bar{3}^3(S_6^3)=\bar{1}(i)$$
$$\bar{3}^4(S_6^2)=3(C_3)$$

$[1\ \bar{1}\ 1]$ **方向**

$3(C_3)$ $\begin{bmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \\ 1 & 0 & 0 \end{bmatrix}$ $\bar{3}(S_6^5)$ $\begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ -1 & 0 & 0 \end{bmatrix}$

$3^2(C_3^2)$ $\begin{bmatrix} 0 & 0 & 1 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \end{bmatrix}$ $\bar{3}^5(S_6)$ $\begin{bmatrix} 0 & 0 & -1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{bmatrix}$

$\bar{3}^2(S_6^4) = 3^2(C_3^2)$

$\bar{3}^3(S_6^3) = \bar{1}(i)$

$\bar{3}^4(S_6^2) = 3(C_3)$

[1 1 $\bar{1}$] **方向**

$3(C_3)$ $\begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \\ -1 & 0 & 0 \end{bmatrix}$ $\bar{3}(S_6^5)$ $\begin{bmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \end{bmatrix}$

$3^2(C_3^2)$ $\begin{bmatrix} 0 & 0 & -1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \end{bmatrix}$ $\bar{3}^5(S_6)$ $\begin{bmatrix} 0 & 0 & 1 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{bmatrix}$

$\bar{3}^2(S_6^4) = 3^2(C_3^2)$

$\bar{3}^3(S_6^3) = \bar{1}(i)$

$\bar{3}^4(S_6^2) = 3(C_3)$

[2 1 0] **方向**

H $2(C_2)$ $\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 1 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}$ $\bar{2} = m(\sigma)$ $\begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ -1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$

[1 2 0] **方向**

H $2(C_2)$ $\begin{bmatrix} -1 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}$ $\bar{2} \equiv m(\sigma)$ $\begin{bmatrix} 1 & -1 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$

附录 D 球面三角公式

（1）**正弦公式** 设有一任意球面三角形ABC，如图D.1，A,B,C为三个球面角，a,b,c为三个边，这三个边的弧度等于各自所对的平面角$\angle BOC$，$\angle COA$，$\angle AOB$。

由C作垂直于$\overset{\frown}{AB}$的大圆弧$\overset{\frown}{CD}$，如图D.2(a)，于是ADC和BDC均为直角球面三角形。再在OA上任取一点A'，作垂直于OA的平面$A'C'D'$，如图D.2(b)，则$\angle C'A'D'$等于A，并且$A'D'C'$，$OA'D'$，$OA'C'$均为直角三角形。于是

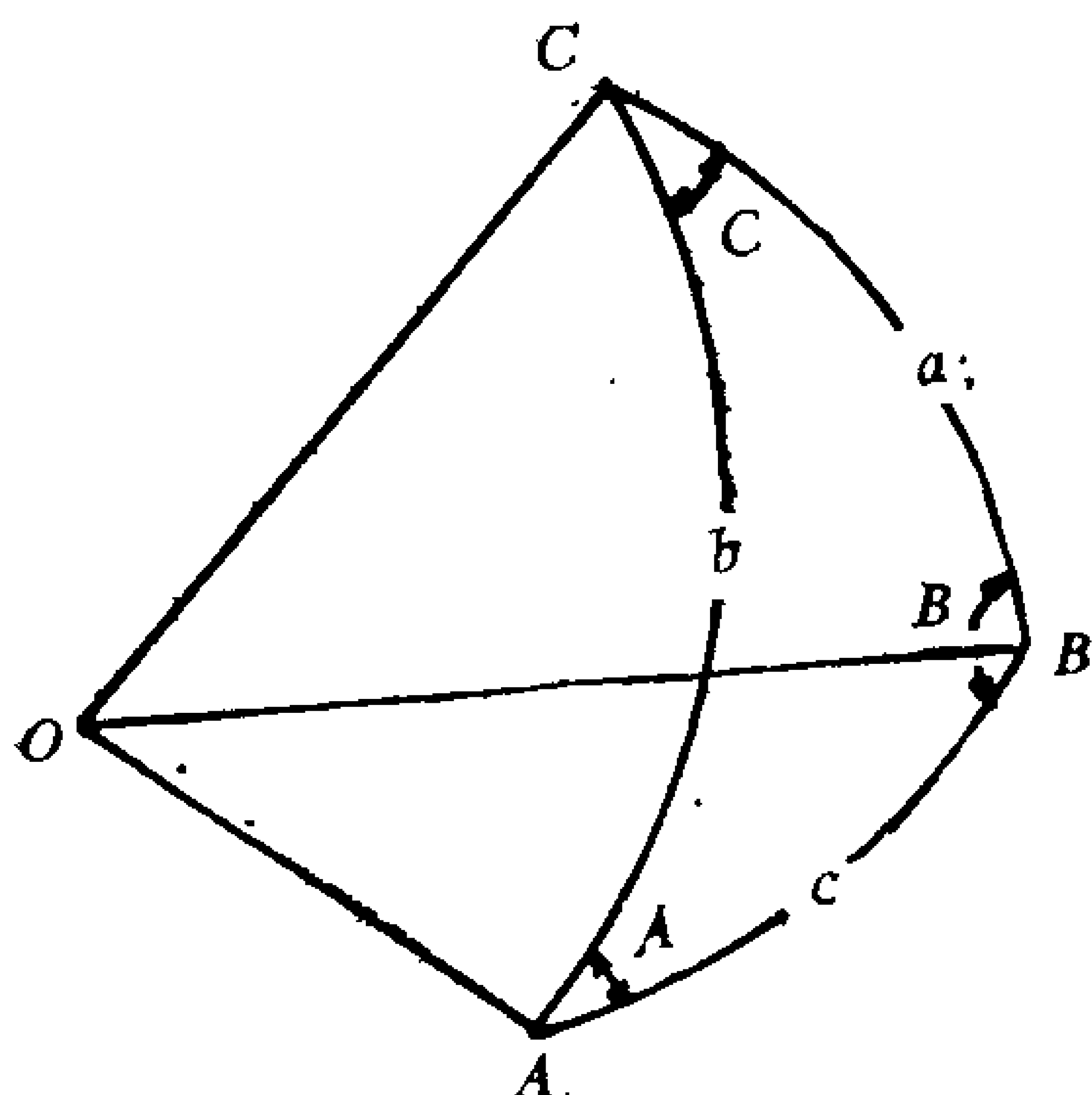


图 D.1 球面三角形

$$\sin A=\frac{C'D'}{A'C'}=\frac{C'D'}{OC'}\Big/\frac{A'C'}{OC'}$$

$$=\frac{\sin p}{\sin b},\qquad \text{(D.1)}$$

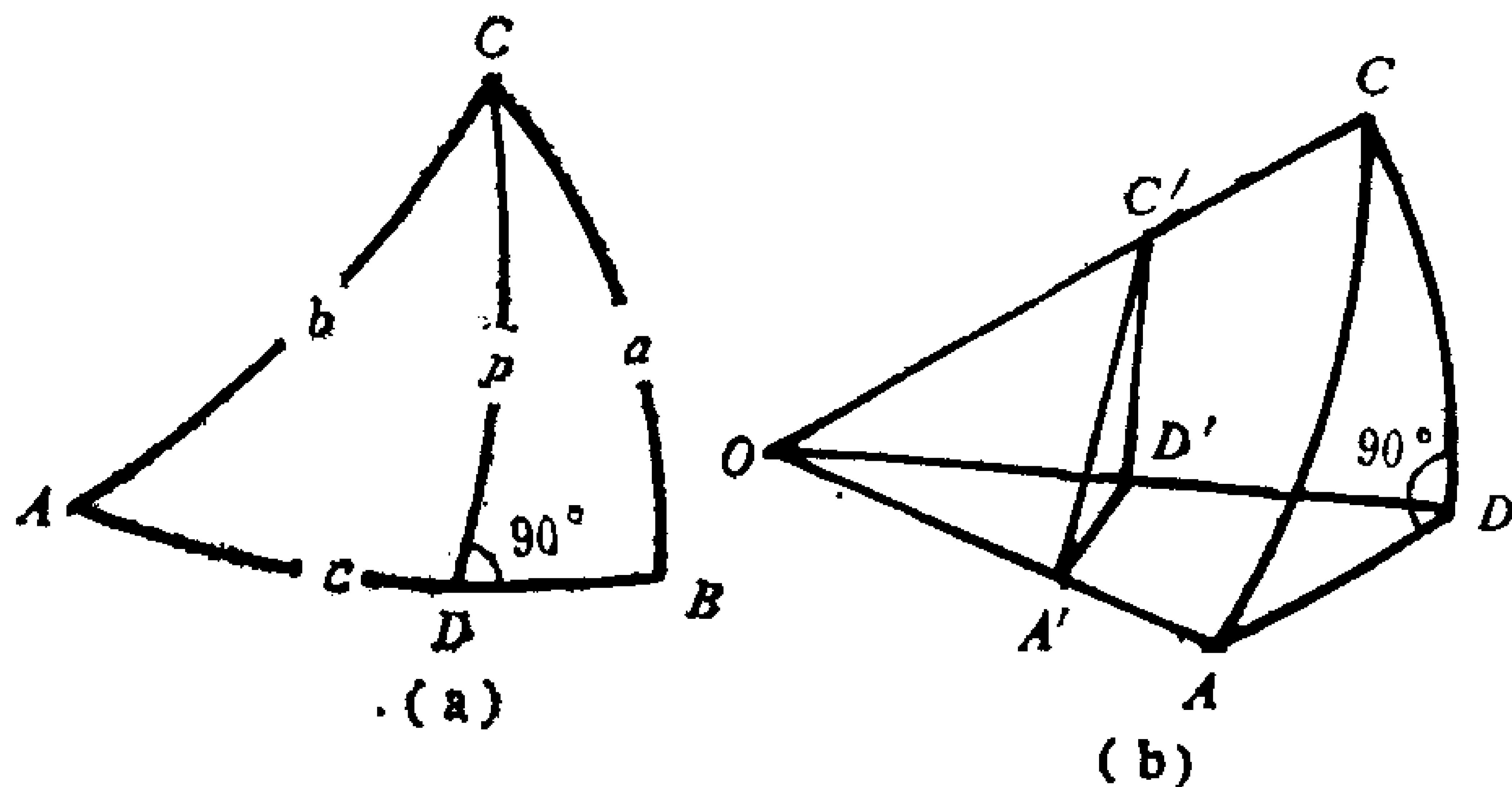


图 D.2 正弦公式的证明

同理可得

$$\sin B=\frac{\sin p}{\sin a},\qquad \text{(D.2)}$$

所以

$$\frac{\sin A}{\sin B}=\frac{\sin a}{\sin b}. \qquad (D.3)$$

类似地还可求得

$$\frac{\sin B}{\sin C}=\frac{\sin b}{\sin c}, \qquad \frac{\sin C}{\sin A}=\frac{\sin c}{\sin a}, \qquad (D.4)$$

所以最后得

$$\frac{\sin A}{\sin a}=\frac{\sin B}{\sin b}=\frac{\sin C}{\sin c}, \qquad (D.5)$$

这即是正弦公式。

（2）余弦公式　在球面三角形 ABC 中，作 C 点的切平面，与 OA，OB 的延长线交于 D 和 E，如图 D.3 所示。

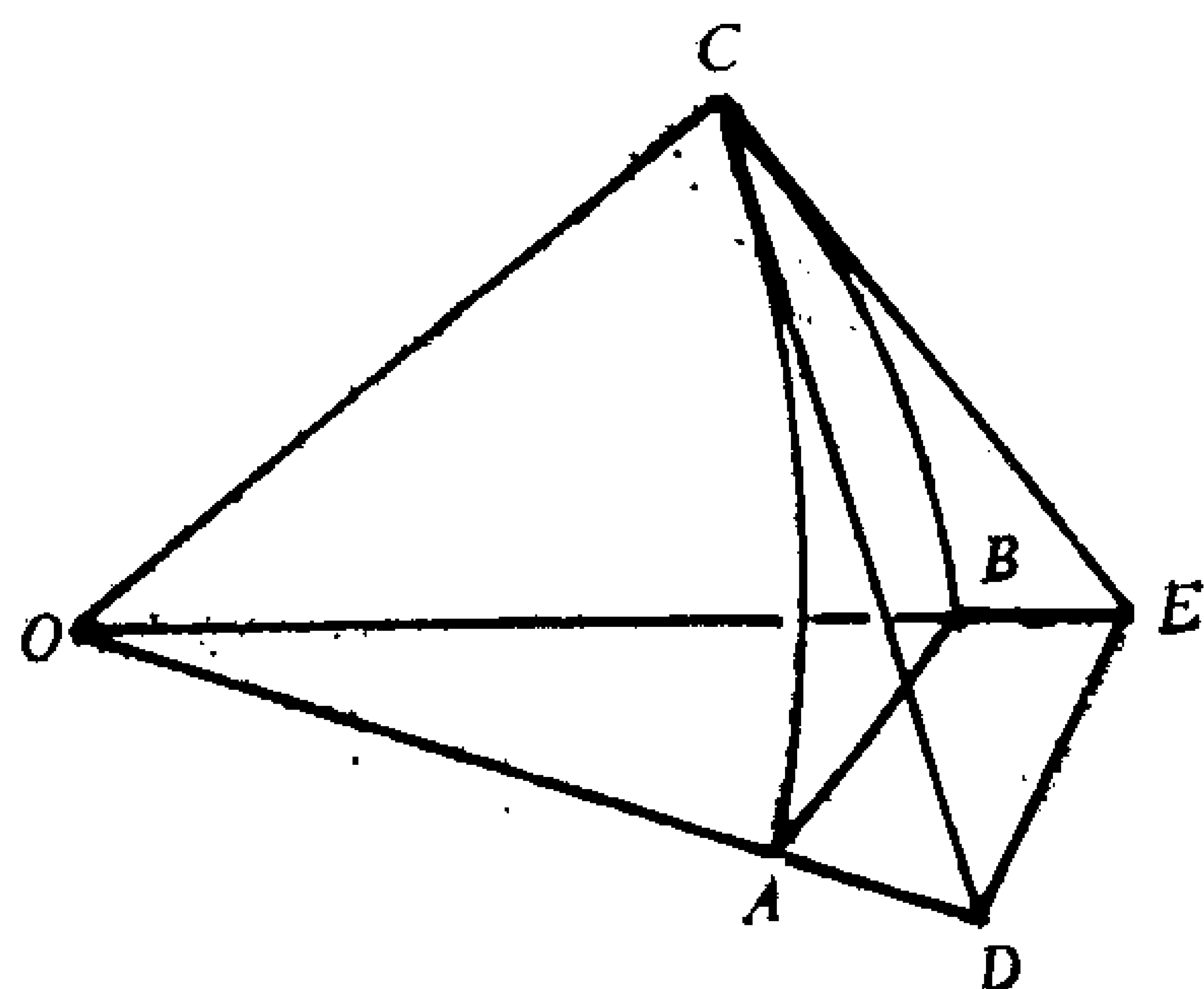


图 D.3　余弦公式的证明

在三角形 ECD 和 EOD 中，有

$$\overline{DE}^2=\overline{CD}^2+\overline{CE}^2-2\overline{CD}\cdot\overline{CE}\cos C, \qquad (D.6)$$

$$\overline{DE}^2=\overline{OD}^2+\overline{OE}^2-2\overline{OD}\cdot\overline{OE}\cos c, \qquad (D.7)$$

于是

$$\overline{OD}^2-\overline{CD}^2+\overline{OE}^2-\overline{CE}^2+2\overline{CD}\cdot\overline{CE}\cos C-2\overline{OD}\cdot\overline{OE}\cos c=0. \qquad (D.8)$$

但是，在直角三角形 OCE 和 OCD 中，有

$$\overline{OD}^2-\overline{CD}^2=\overline{OC}^2=\overline{OE}^2-\overline{CE}^2, \qquad (D.9)$$

所以

$$2\overline{OC}^2+2\overline{CD}\cdot\overline{CE}\cos C-2\overline{OD}\cdot\overline{OE}\cos c=0. \qquad (D.10)$$

即

$$\cos c = \frac{\overline{OC}}{\overline{OE}} - \frac{\overline{OC}}{\overline{OD}} + \frac{\overline{CE}}{\overline{OE}} - \frac{\overline{CD}}{\overline{OD}}\cos C, \qquad (D.11)$$

于是

$$\cos c = \cos a \cos b + \sin a \sin b \cos C. \qquad (D.12)$$

这即是边的余弦公式。

同样可得另两个边的余弦公式为

$$\cos b = \cos c \cos a + \sin c \sin a \cos B, \qquad (D.13)$$

$$\cos a = \cos b \cos c + \sin b \sin c \cos A. \qquad (D.14)$$

以球面三角形 ABC 的三个顶点各作为极点，分别作相距为 $90°$ 的大圆，这三个大圆极线两两相交所构成的新球面三角形 $A'B'C'$ 称为极线三角形。球面三角形 ABC 和极线球面三角形 $A'B'C'$ 之间有关系

$$180° = A + a' = B + b' = C + c' = A' + a = B' + b = C' + c. \qquad (D.15)$$

现在，将式（D.12）在极线三角形中写出，得

$$\cos c' = \cos a' \cos b' + \sin a' \sin b' \cos C'. \qquad (D.16)$$

将式（D.15）关系代入上式，得

$$\cos(180° - C) = \cos(180° - A)\cos(180° - B) + \sin(180° - A)\sin(180° - B)\cos(180° - c), \qquad (D.17)$$

所以

$$\cos C = -\cos A \cos B + \sin A \sin B \cos c. \qquad (D.18)$$

这是角的余弦公式。

同样可求得另两个角的余弦公式为

$$\cos B = -\cos C \cos A + \sin C \sin A \cos b, \qquad (D.19)$$

$$\cos C = -\cos A \cos B + \sin A \sin B \cos c. \qquad (D.20)$$

下面，我们利用球面三角公式来导出欧拉定理中的公式（3.7），（3.8），（3.9）。从图3.21中的球面三角形 ABC 我

们看到与此处对应的量为

$$A=\alpha/2,\ B=\beta/2,\ C=\pi-\gamma/2,$$
$$a=u,\ b=v,\ c=w.$$

将这些量代入式（D.18），得

$$\cos\left(\pi-\frac{\gamma}{2}\right)=-\cos\frac{\alpha}{2}\cos\frac{\beta}{2}+\sin\frac{\alpha}{2}\sin\frac{\beta}{2}\cos w,$$

即

$$\cos\frac{\gamma}{2}=\cos\frac{\alpha}{2}\cos\frac{\beta}{2}-\sin\frac{\alpha}{2}\sin\frac{\beta}{2}\cos w. \qquad (D.21)$$

又由式（D.19）及（D.20）依次求得

$$\cos v=\frac{\cos\frac{\beta}{2}-\cos\frac{\alpha}{2}\cos\frac{\gamma}{2}}{\sin\frac{\alpha}{2}\sin\frac{\gamma}{2}}, \qquad (D.22)$$

$$\cos u=\frac{\cos\frac{\alpha}{2}-\cos\frac{\beta}{2}\cos\frac{\gamma}{2}}{\sin\frac{\beta}{2}\sin\frac{\gamma}{2}}. \qquad (D.23)$$

以上3式正是式（3.7），（3.8），（3.9）.

附录E 单 形

146 种单形表

晶系	单形名称 / 形号 / 点群	{hkl} {hhl} {hkk} {hkh} {111}	{0kl} {011}	{h0l} {101}	{hk0} {110}	{100}	{010}	{001}
三斜	1	1. 单面† (1)						
	$\bar{1}$	2. 板面 (2)						
单斜	2	3. 双面† (2)			4. 板面† (2)			5. 单面† (1)
	m	6. 双面 (2)			7. 单面 (1)			8. 板面 (2)
	2/*m*	9. 菱方柱 (4)			10. 板面 (2)			11. 板面 (2)
正交	222	12. 菱方四面体*†(4)	13. 菱方柱† (4)			14. 板面† (2)		
	*mm*2	15. 菱方锥 (4)	16. 双面 (2)			17. 菱方柱 (4)	18. 板面 (2)	19. 单面(1)
	mmm	20. 菱方双锥 (8)	21. 菱方柱 (4)			22. 板面 (2)		

146种单形表（续）

晶系	点群 \ 单形名称 \ 形号	{*hkl*}	{*hhl*} {111}	{*h0l*} {0*kl*} {101} {011}	{*hk*0}	{110}	{100}	{001}
四方	4	23. 四方锥†（4）			24. 四方柱†（4）			25. 单面†（1）
	4/*m*	26. 四方双锥（8）			27. 四方柱（4）			28. 板面（2）
	4*mm*	29. 复四方锥*（8）	30. 四方锥（4）		31. 复四方柱（8）	32. 四方柱（4）		33. 单面（1）
	422	34. 四方偏方面体*†（8）	35. 四方双锥†（8）		36. 复四方柱†（8）	37. 四方柱†（4）		38. 板面†（2）
	4/*mmm*	39. 复四方双锥*（16）	40. 四方双锥（8）		41. 复四方柱（8）	42. 四方柱（4）		43. 板面（2）
	$\bar{4}$	44. 四方四面体（4）			45. 四方柱（4）			46. 板面（2）
	$\bar{4}2m$	47. 四方偏三角面体*（8）	48. 四方四面体（4）	49. 四方双锥（8）	50. 复四方柱（8）	51. 四方柱（4）	52. 四方柱（4）	53. 板面（2）

146 种单形表（续）

晶系	点群 \ 单形名称 \ 形号	$\{hkil\}$	$\{h\cdot h\cdot \overline{2h}\cdot i\}$ $\{2k\cdot \bar{k}\cdot k\cdot l\}$ $\{11\bar{2}1\}$ $\{2\bar{1}\bar{1}1\}$	$\{h0\bar{h}l\}$ $\{0k\bar{k}l\}$ $\{10\bar{1}1\}$ $\{01\bar{1}1\}$	$\{hki0\}$	$\{11\bar{2}0\}$ $\{2\bar{1}\bar{1}0\}$	$\{10\bar{1}0\}$ $\{01\bar{1}0\}$	$\{0001\}$
三方	3	54. 三方锥†（3）			55. 三方柱†（3）			56. 单面†（1）
	$\bar{3}$	57. 菱面体（6）			58. 六方柱（6）			59. 板面（2）
	$3m$	60. 复三方锥*（6）	61. 六方锥（6）	62. 三方锥（3）	63. 复三方柱（6）	64. 六方柱（6）	65. 三方柱（3）	66. 单面（1）
	32	67. 三方偏方面体*†（6）	68. 三方双锥†（6）	69. 菱面体†（6）	70. 复三方柱†（6）	71. 三方柱†（3）	72. 六方柱†（6）	73. 单面†（1）
	$\bar{3}m$	74. 复三方偏三角面体*(12)	75. 六方双锥（12）	76. 菱面体（6）	77. 复六方柱（12）	78. 六方柱（6）	79. 六方柱（6）	80. 板面（2）

晶系 \ 点群 \ 单形名称 \ 形号		$\{hkil\}$	$\{h \cdot h \cdot \overline{2h} \cdot l\}$ $\{2k \cdot \bar{k} \cdot k \cdot l\}$ $\{11\bar{2}1\}$ $\{2\bar{1}\bar{1}1\}$	$\{h0\bar{h}l\}$ $\{0k\bar{k}l\}$ $\{10\bar{1}1\}$ $\{01\bar{1}1\}$	$\{hki0\}$	$\{11\bar{2}0\}$ $\{2\bar{1}\bar{1}0\}$	$\{10\bar{1}0\}$ $\{01\bar{1}0\}$	$\{0001\}$
六方	6	81. 六方锥† (6)			82. 六方柱† (6)			83. 单面† (1)
	6/m	84. 六方双锥 (12)			85. 六方柱 (6)			86. 板面 (2)
	6mm	87. 复六方锥* (12)	88. 六方锥 (6)		89. 复六方柱 (12)	90. 六方柱 (6)		91. 板面 (1)
	622	92. 六方偏方面体*† (12)	93. 六方双锥† (12)		94. 复方六柱† (12)	95. 六方柱† (6)		96. 板面† (2)
	6/mmm	97. 复六方双锥* (24)	98. 六方双锥 (12)		99. 复六方柱 (12)	100. 六方柱 (6)		101. 板面 (2)
	$\bar{6}$	102. 三方双锥 (6)			103. 三方柱 (3)			104. 板面 (2)
	$\bar{6}m2$	105. 复三方双锥* (12)	106. 六方双锥 (12)	107. 三方双锥 (6)	108. 复三方柱 (6)	109. 六方柱 (6)	110. 三方柱 (3)	111. 板面 (2)

晶系	单形名称 / 形号 / 点群	{hkl}	{hhl} h>l	{hkk} h>k	{111}	{hk0} {h0l}	{110}	{100}
立方	23	112.五角三四面体*†(12)	113.四角三四面体†(12)	114.三角三四面体†(12)	115.四面体†(4)	116.五角十二面体†(12)	117.菱形十二面体†(12)	118.立方体†(6)
	m3	119.偏方复十二面体*(24)	120.三角三八面体(24)	121.四角三八面体(24)	122.八面体(8)	123.五角十二面体(12)	124.菱形十二面体(12)	125.立方体(6)
	$\bar{4}3m$	126.六四面体*(24)	127.四角三四面体(12)	128.三角三四面体(12)	129.四面体(4)	130.四六面体(24)	131.菱形十二面体(12)	132.立方体(6)
	432	133.五角三八面体*†(24)	134.三角三八面体†(24)	135.四角三八面体†(24)	136.八面体†(8)	137.四六面体†(24)	138.菱形十二面体†(12)	139.立方体†(6)
	m3m	140.六八面体*(48)	141.三角三八面体(24)	142.四角三八面体(24)	143.八面体(8)	144.四六面体(24)	145.菱形十二面体(12)	146.立方体(6)

* 有*号者为特征单形；有†号者有左形和右形的区别；括弧内数字为该单形的晶面数。

晶体外形上的 47 种单形

如果只考虑几何外形上的异同，则 146 种单形可归纳为47种外形不相同的单形。这47种单形中，有 7 种属于低级晶族，27种属于中级晶族（其中单面和板面两种也属于低级晶族），15种属于高级晶族。

图 E.1 为低级晶族的 7 种单形，依次为单面、板面、双面、菱方柱，菱方四面体、菱方锥、菱方双锥。图中 c 为反映双面，d 为轴双面。

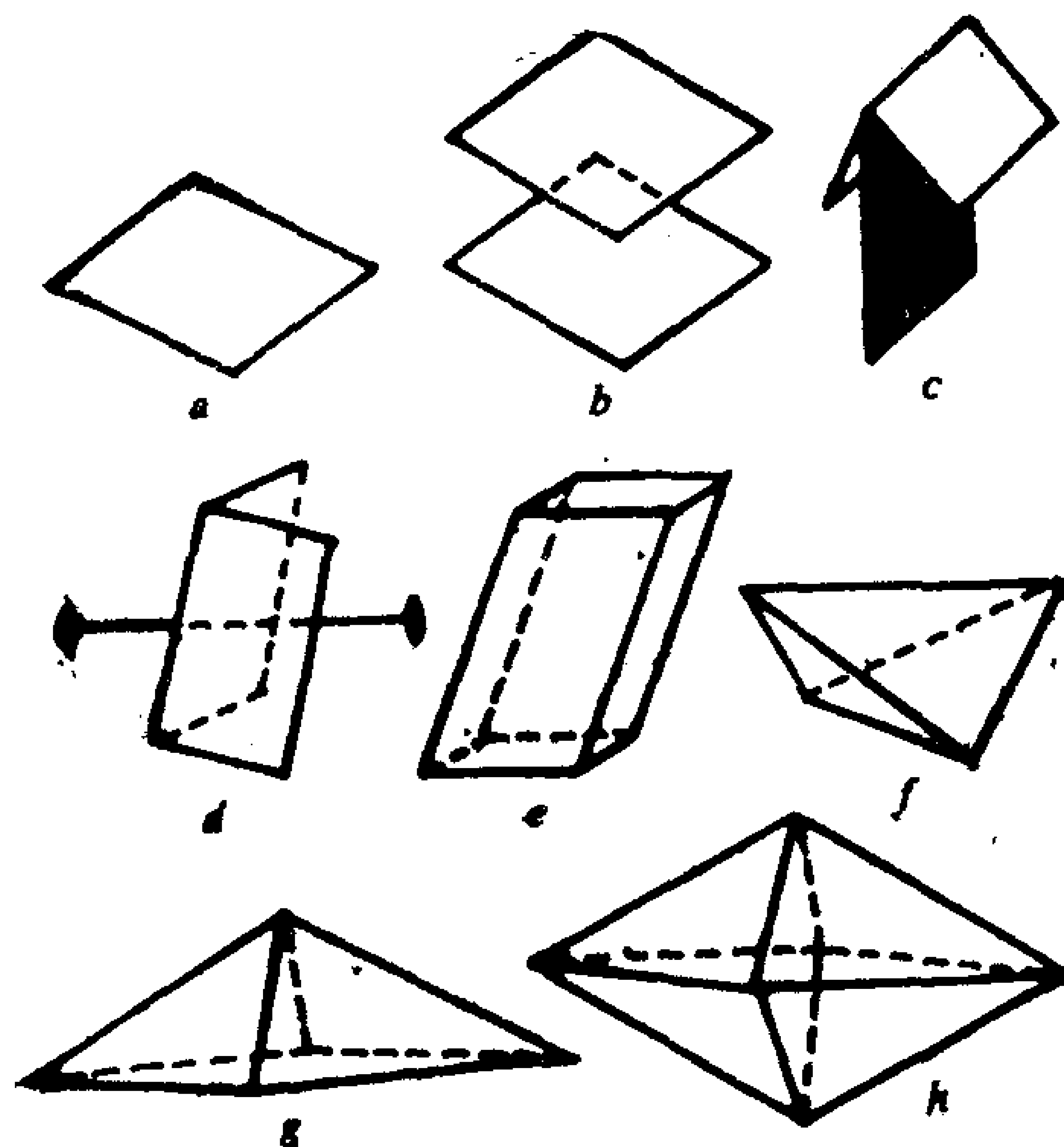


图 E.1 低级晶族 7 种单形

中级晶族的单形除单面和板面外可分为 7 类。柱类的 6 种如图 E.2所示，依次为三方柱、复三方柱、四方柱、复四方柱、六方柱、复六方柱。锥类的 6 种如图 E.3所示，依次为三方锥、复三方锥、四方锥、复四方锥、六方锥、复六方锥。双锥类的 6 种如图 E.4所示，依次为三方双锥、复三方双锥、四方双锥、复四方双锥、六方双锥、复六方双锥。四方四面体和菱面体各一种，

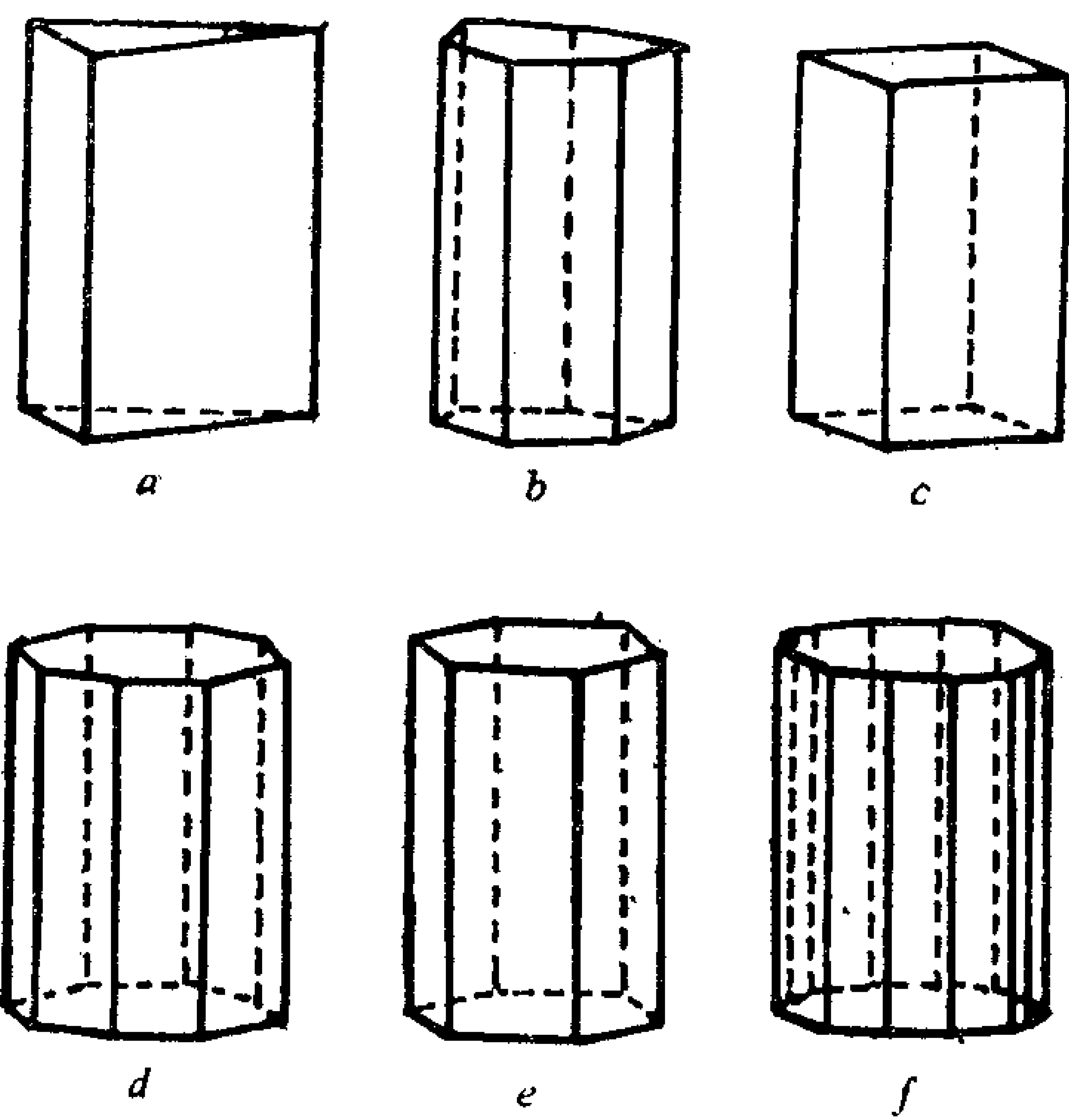


图 E.2 中级晶族柱类6种单形

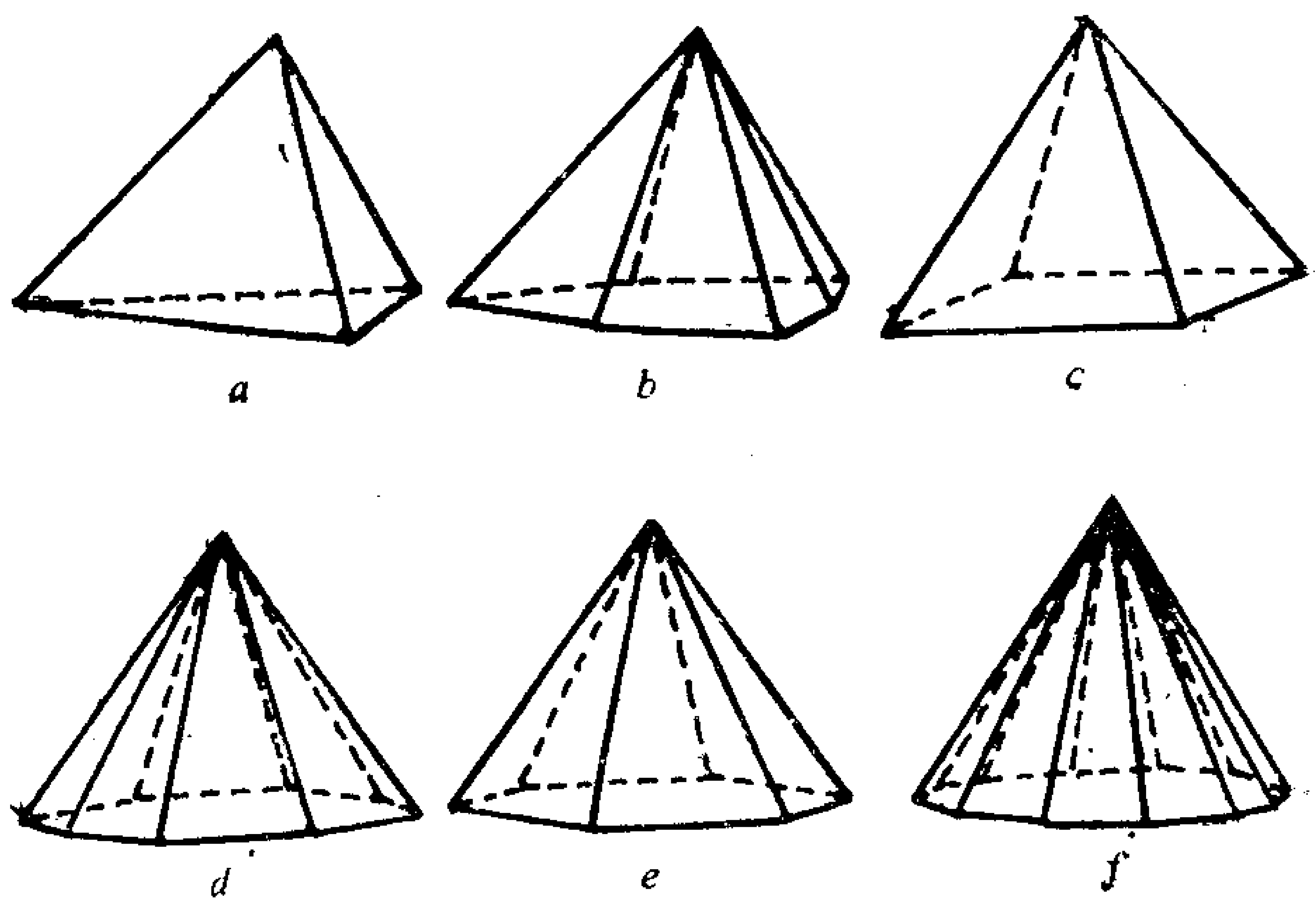


图 E.3 中级晶族锥类6种单形

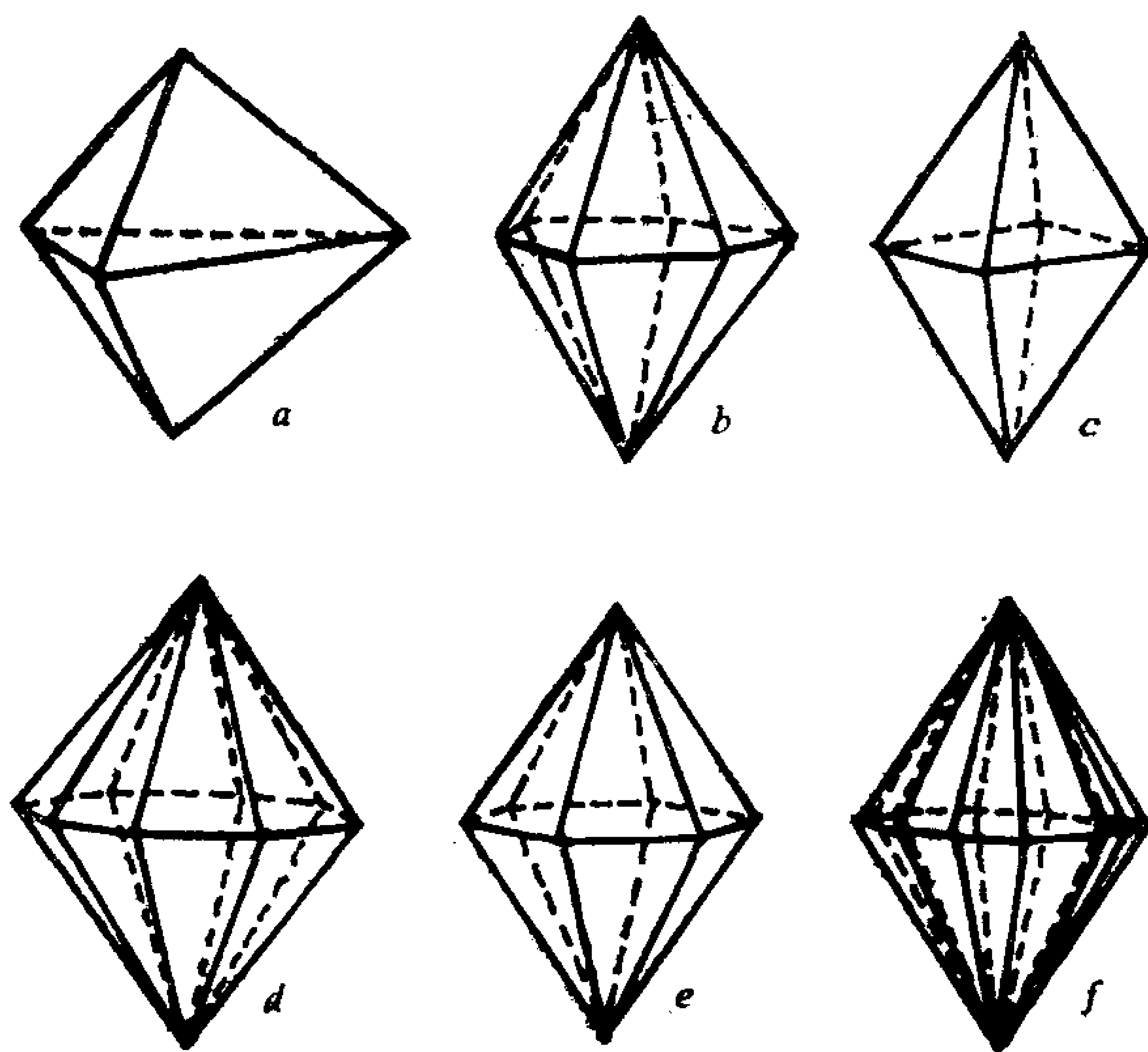


图 E.4　中级晶族双锥类6种单形

并有正负之分，如图 E.5和 E6。偏三角面体类两种，如图 E.7，依次为四方偏三角面体和复三方偏三角面体，它们也有正负之分。偏方面体类3种如图 E.8，依次为三方偏方面体、四方偏方面体、六方偏方面体，这些也有左右之分。

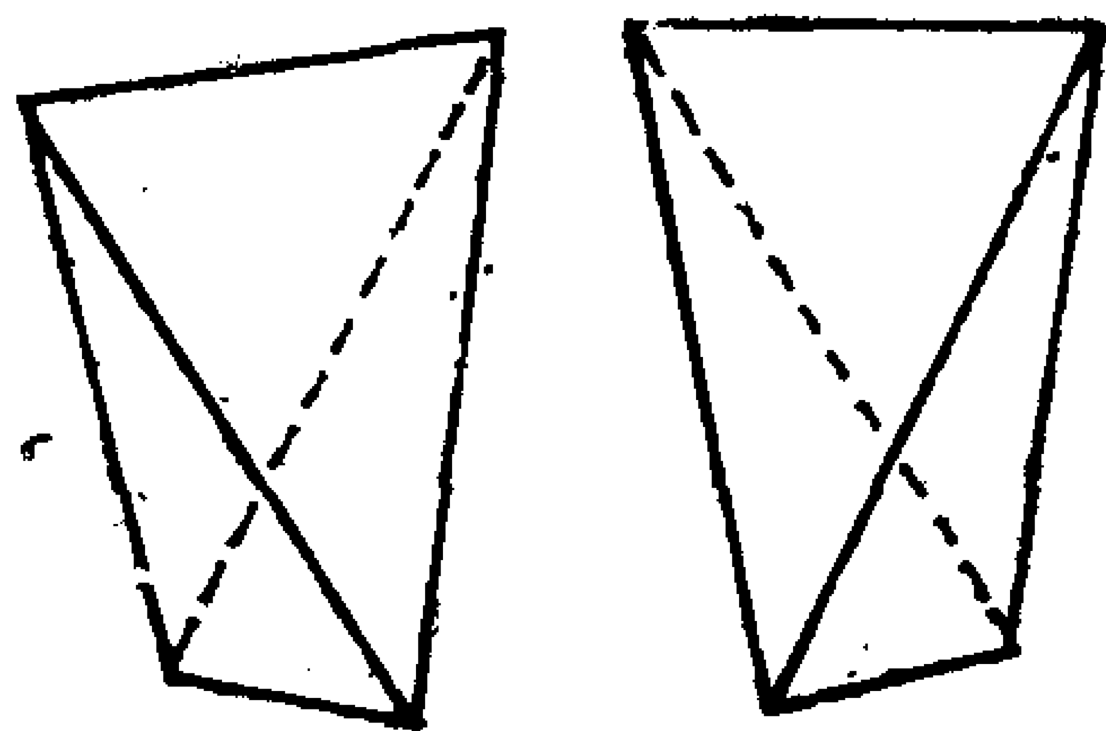


图 E.5　四方四面体

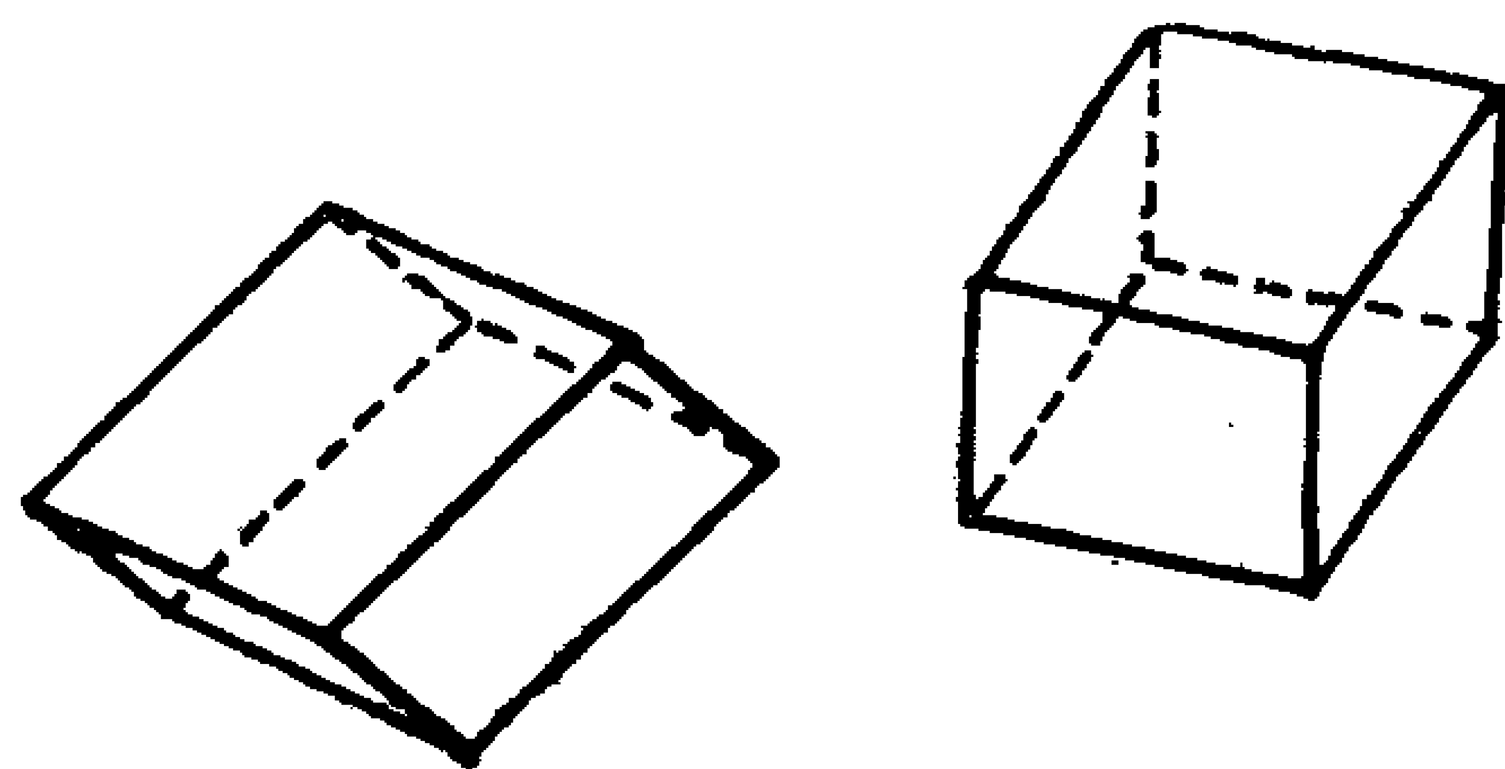


图 E.6　菱面体

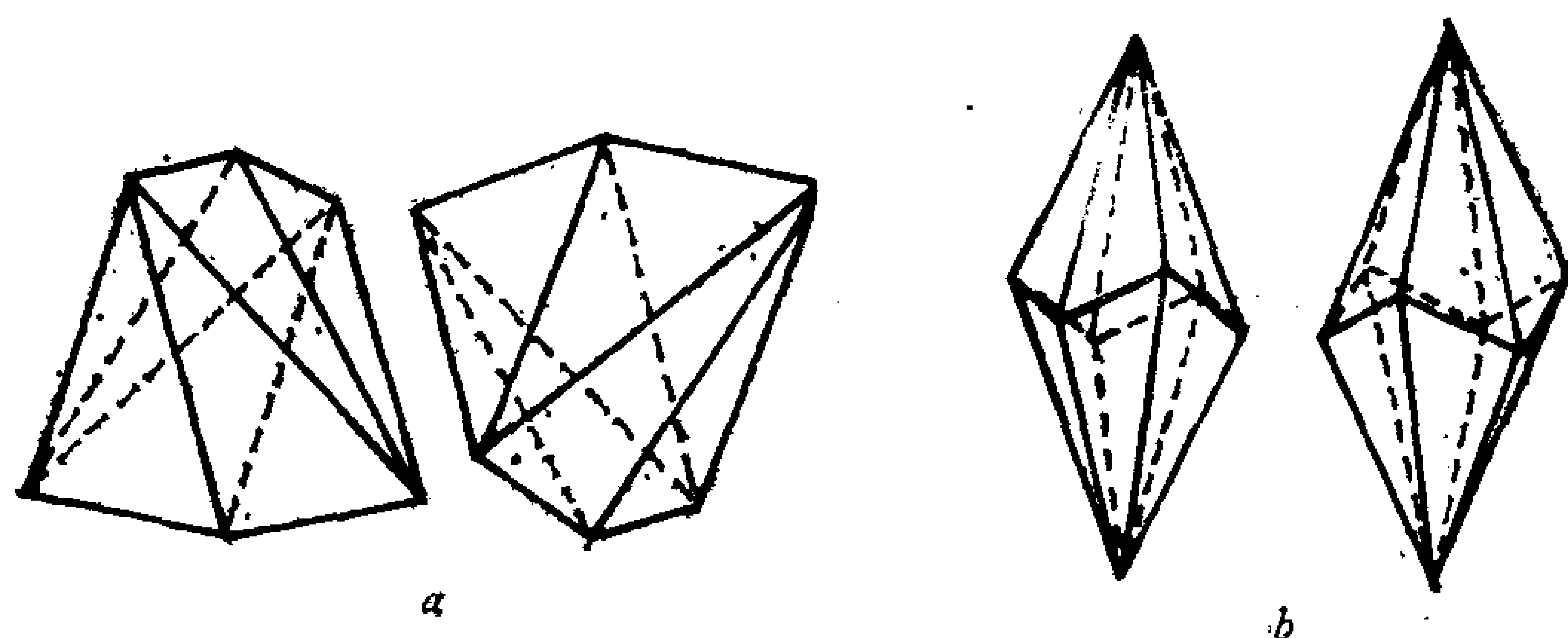


图 E.7 偏三角面体类2种单形

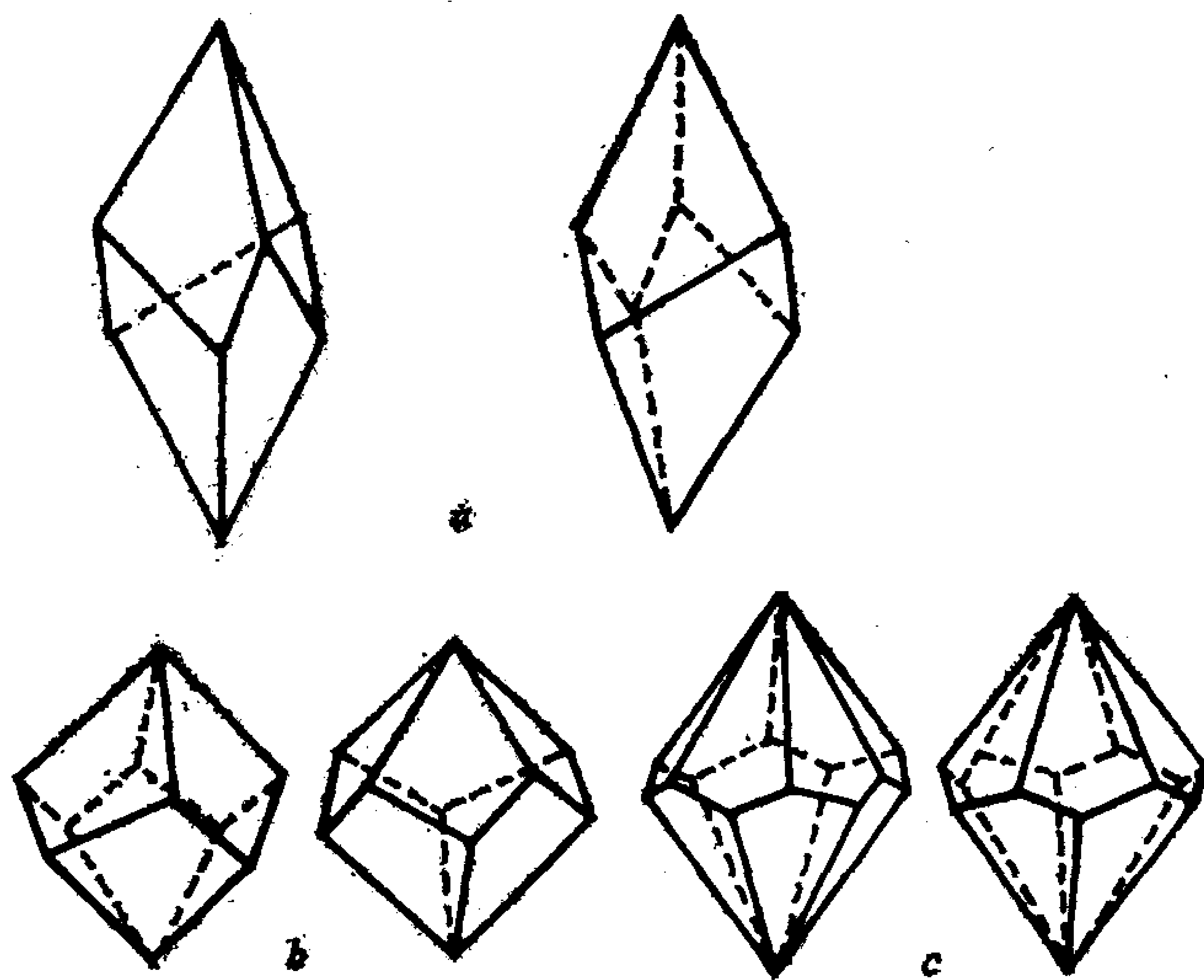


图 E.8 偏方面体类 8 种单形

高级晶族的单形如图 E.9所示，它们可分为八面体组、四面体组、六面体组和菱形十二面体等四组。在图中依次为四面体、三角三四面体、四角三四面体、左形和右形五角三四面体、六四面体、八面体、三角三八面体、四角三八面体、左形和右形五角三八面体，六八面体、立方体、四六面体、菱形十二面体、偏方复十二面体、五角十二面体。

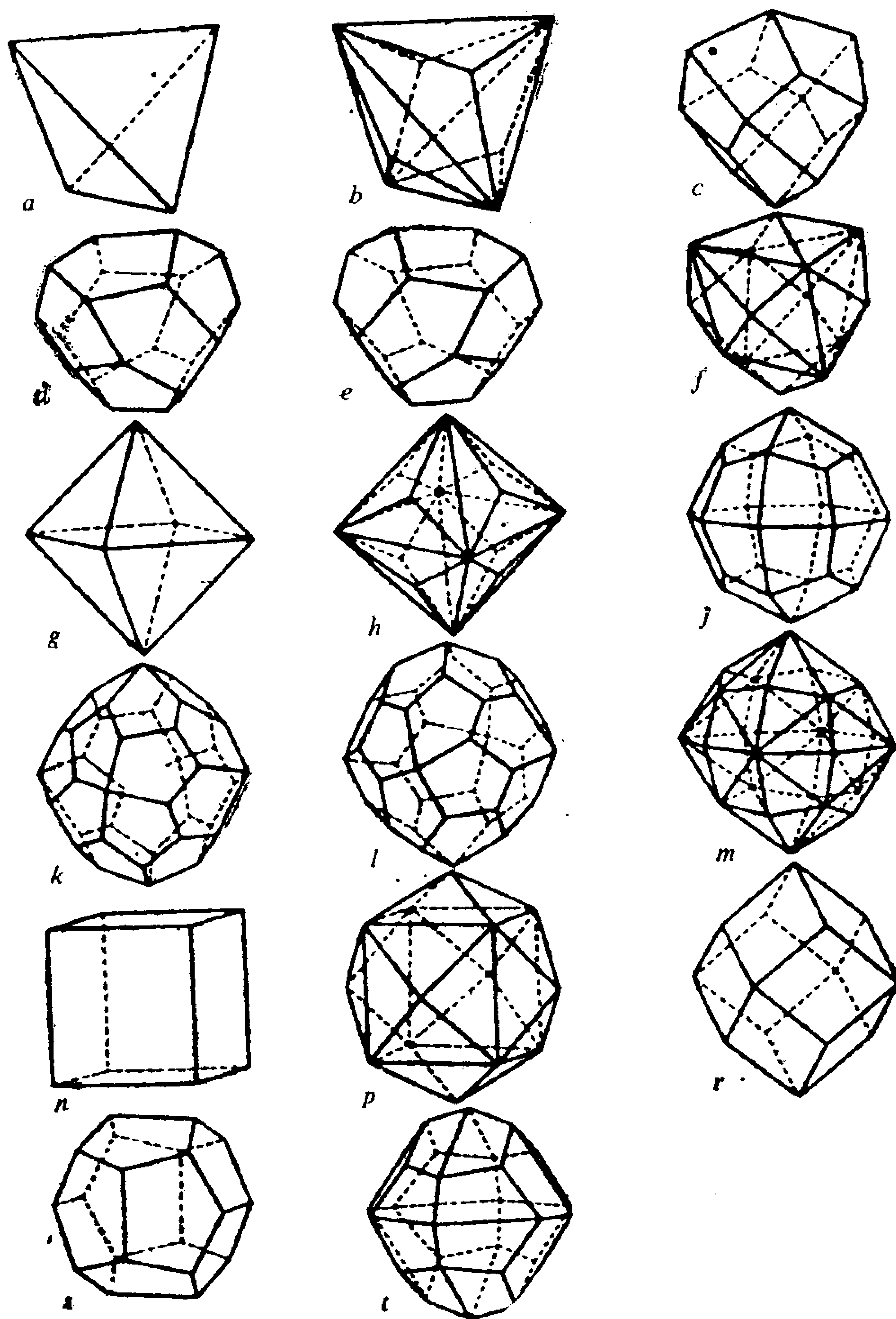


图 E.9 高级晶族15种单形

附录 F 17 种平面群

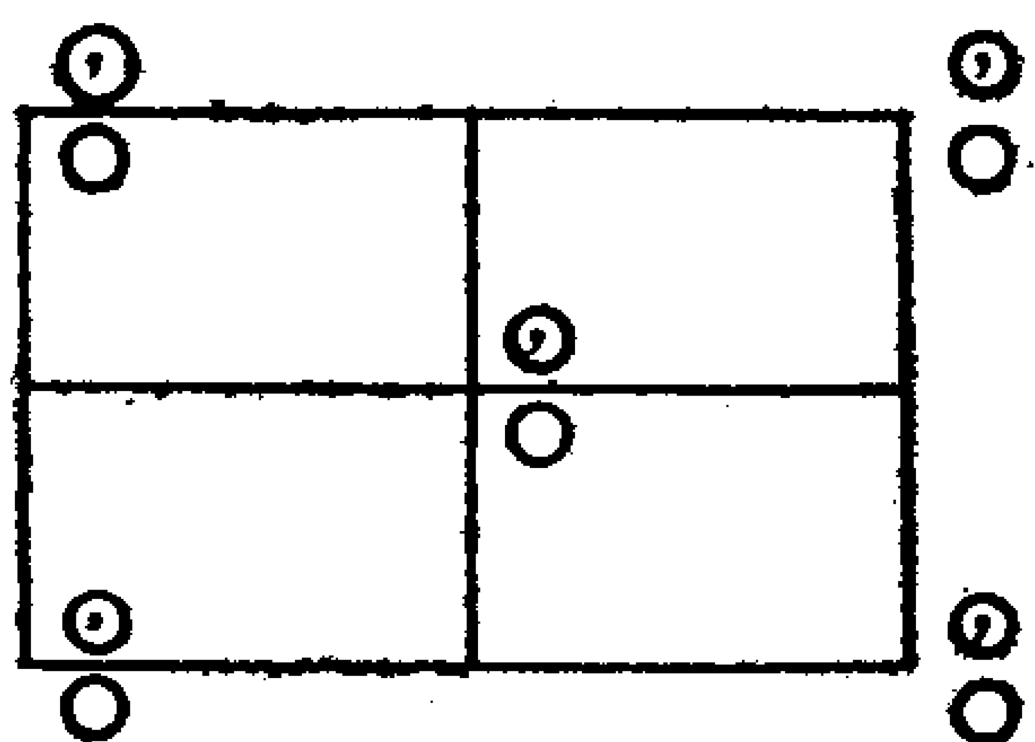
17 种平面群

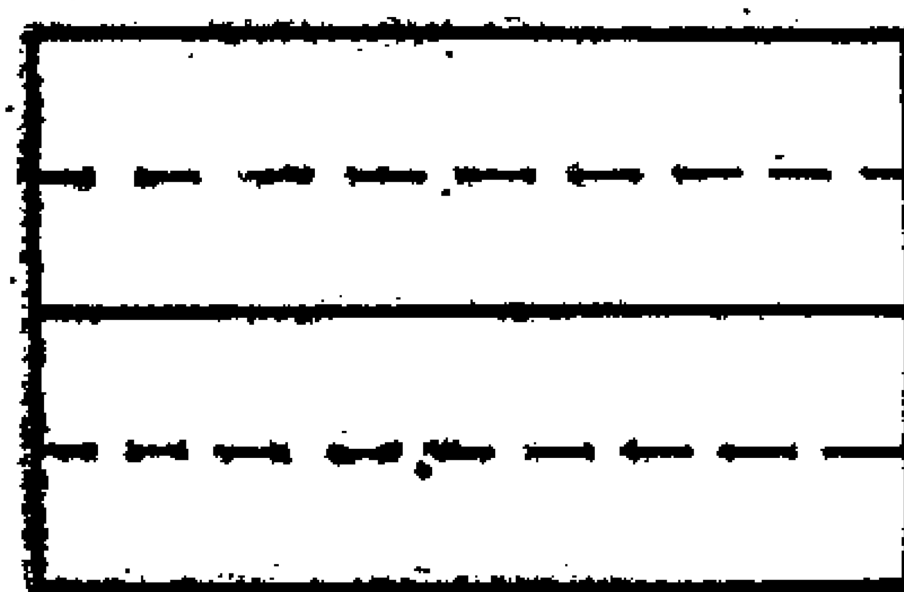
晶系和点阵符号	点群	平面群符号		平面群
		完全的	简短的	序号
斜方	1	$p1$	$p1$	1
p	2	$p211$	$p2$	2
长方	m	$p1m1$	pm	3
		$p1g1$	pg	4
		$c1m1$	cm	5
p, c	$2mm$	$p2mm$	pmm	6
		$p2mg$	pmg	7
		$p2gg$	pgg	8
		$c2mm$	cmm	9
正方	4	$p4$	$p4$	10
p	$4mm$	$p4mm$	$p4m$	11
		$p4gm$	$p4g$	13
六方	3	$p3$	$p3$	13
	$3m$	$p3m1$	$p3m1$	14
		$p31m$	$p31m$	15
p	6	$p6$	$p6$	16
	$6mm$	$p6mm$	$p6m$	17

17 种平面群图示

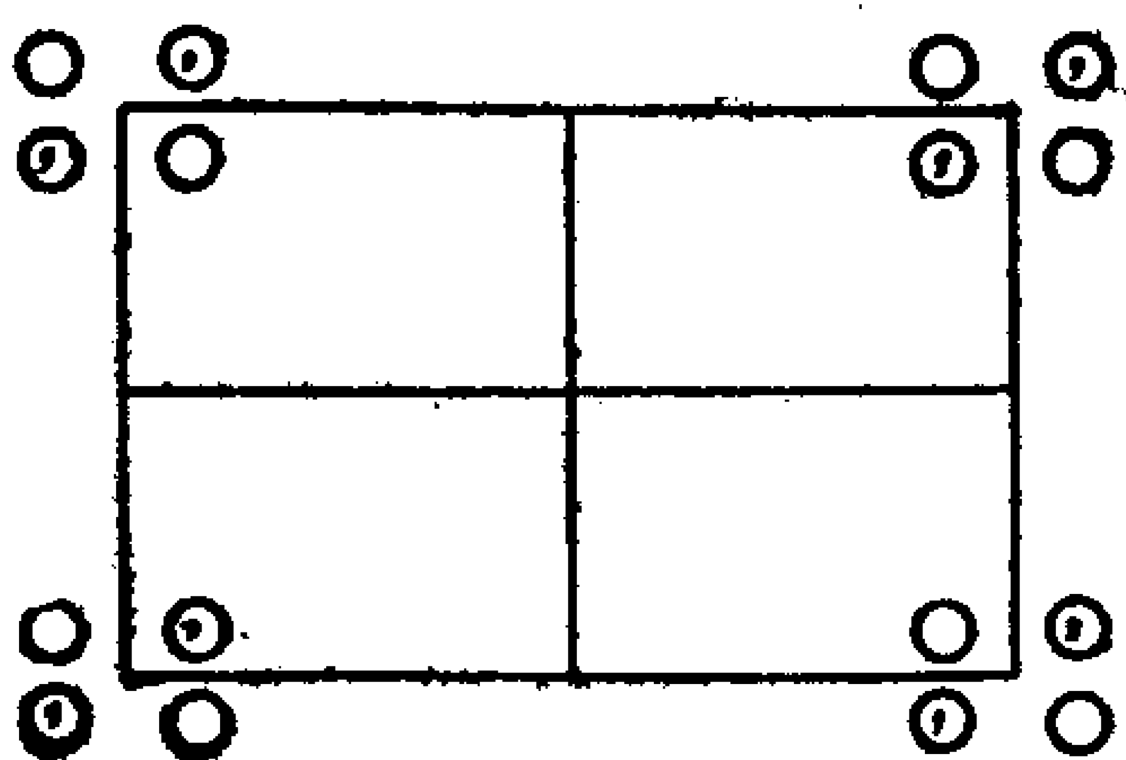
序号	平面群符号	点群符号	晶系
No. 1	$p1$	1	斜方
No. 2	$p211$	2	斜方
No. 3	$p1m1$	m	长方
No. 4	$p1g1$	m	长方

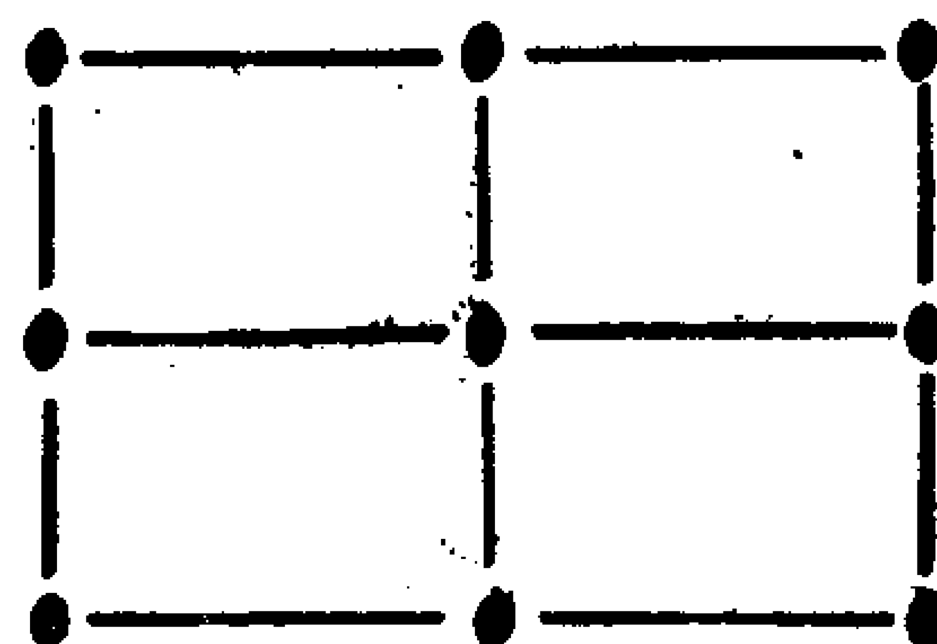
序号	平面群符号	点群符号	晶系
No.5	$c1m1$	m	长方



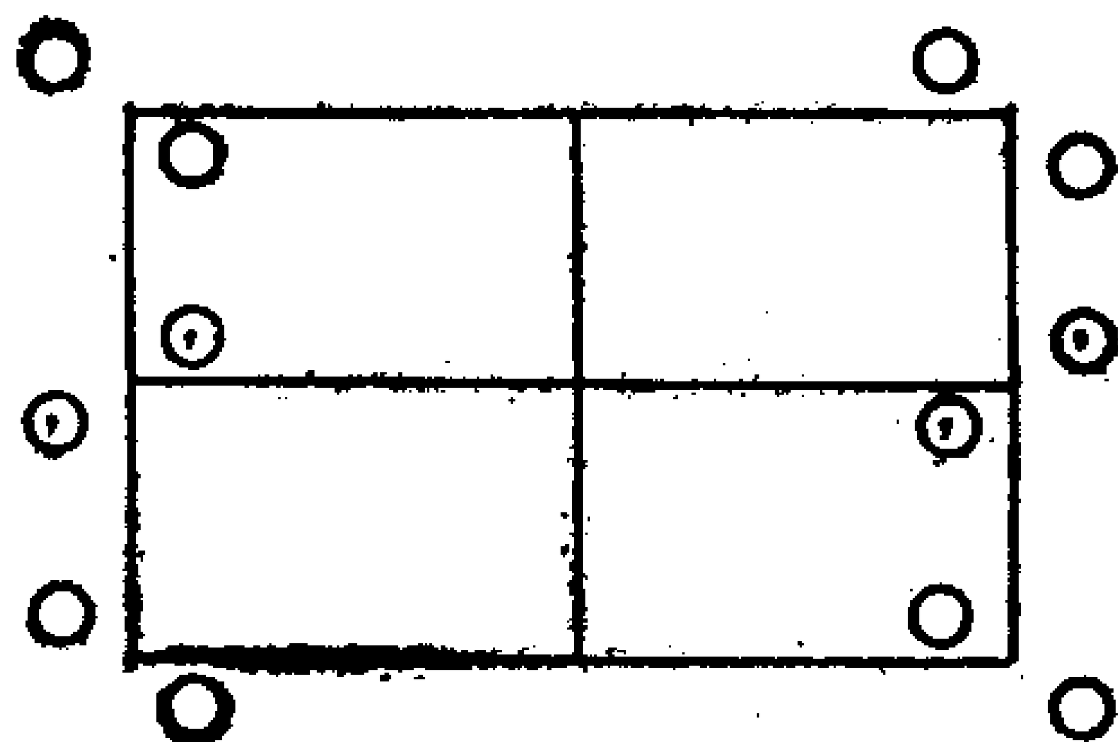


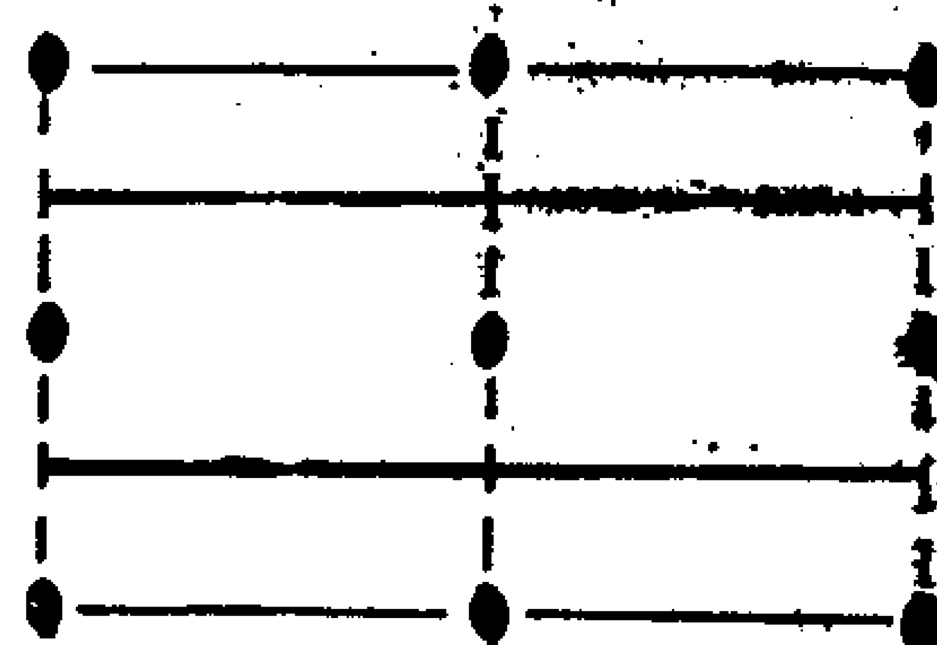
No.6	$p2mm$	mm	长方



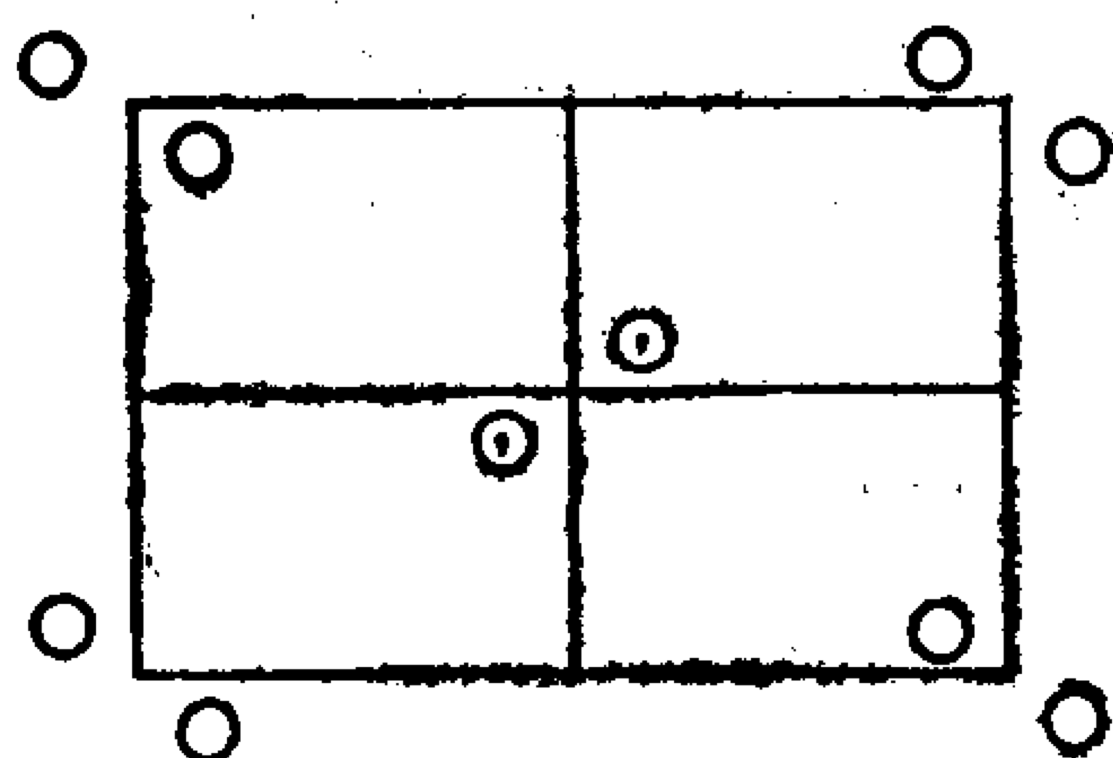


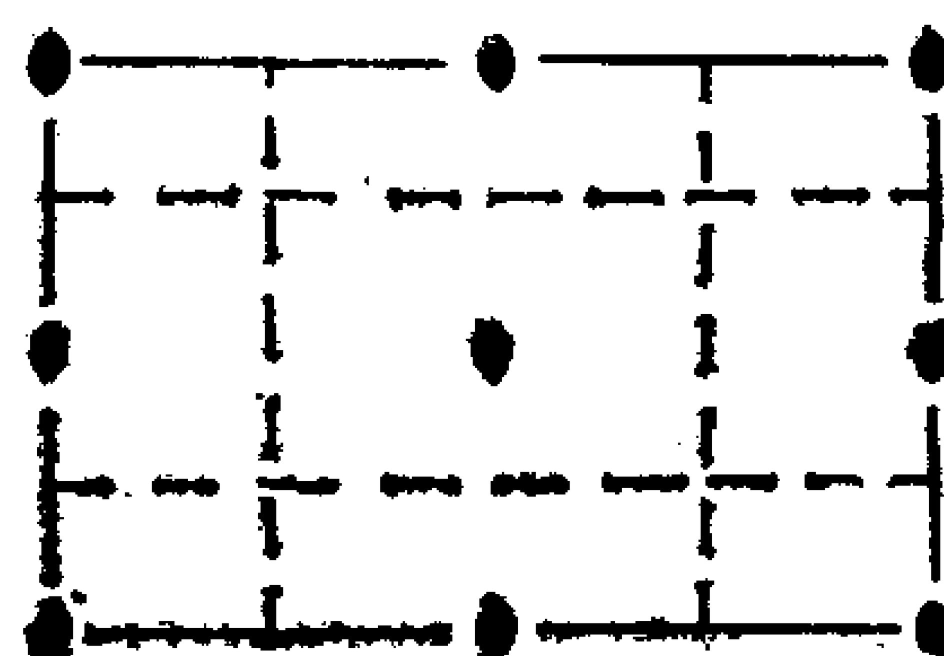
No.7	$p2mg$	mm	长方



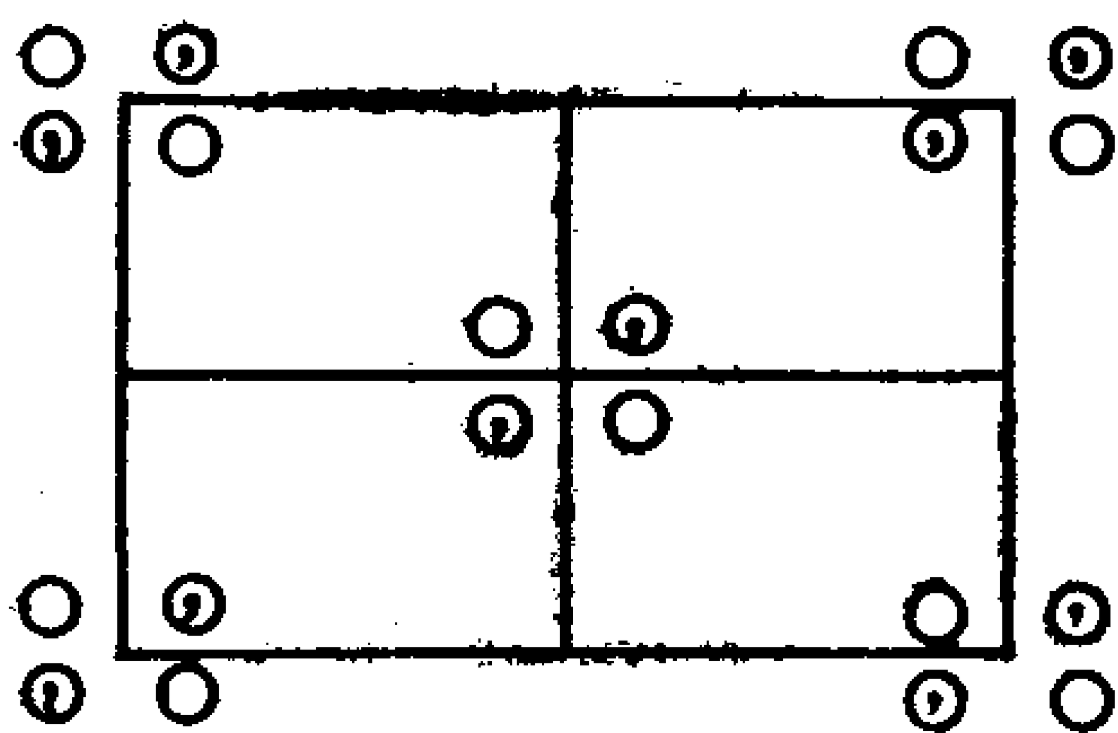
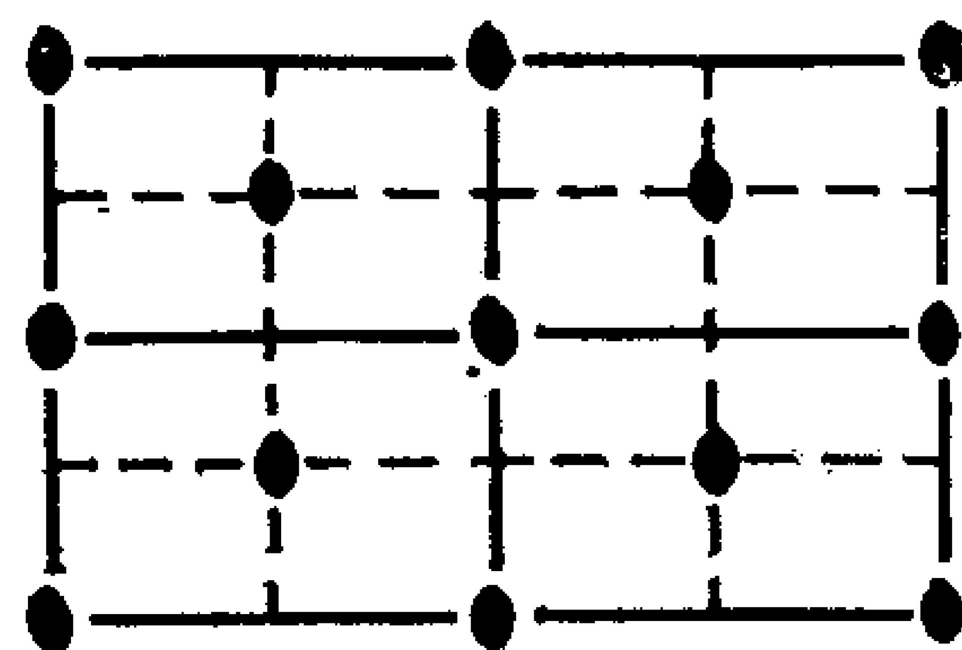


No.8	$p2gg$	mm	长方

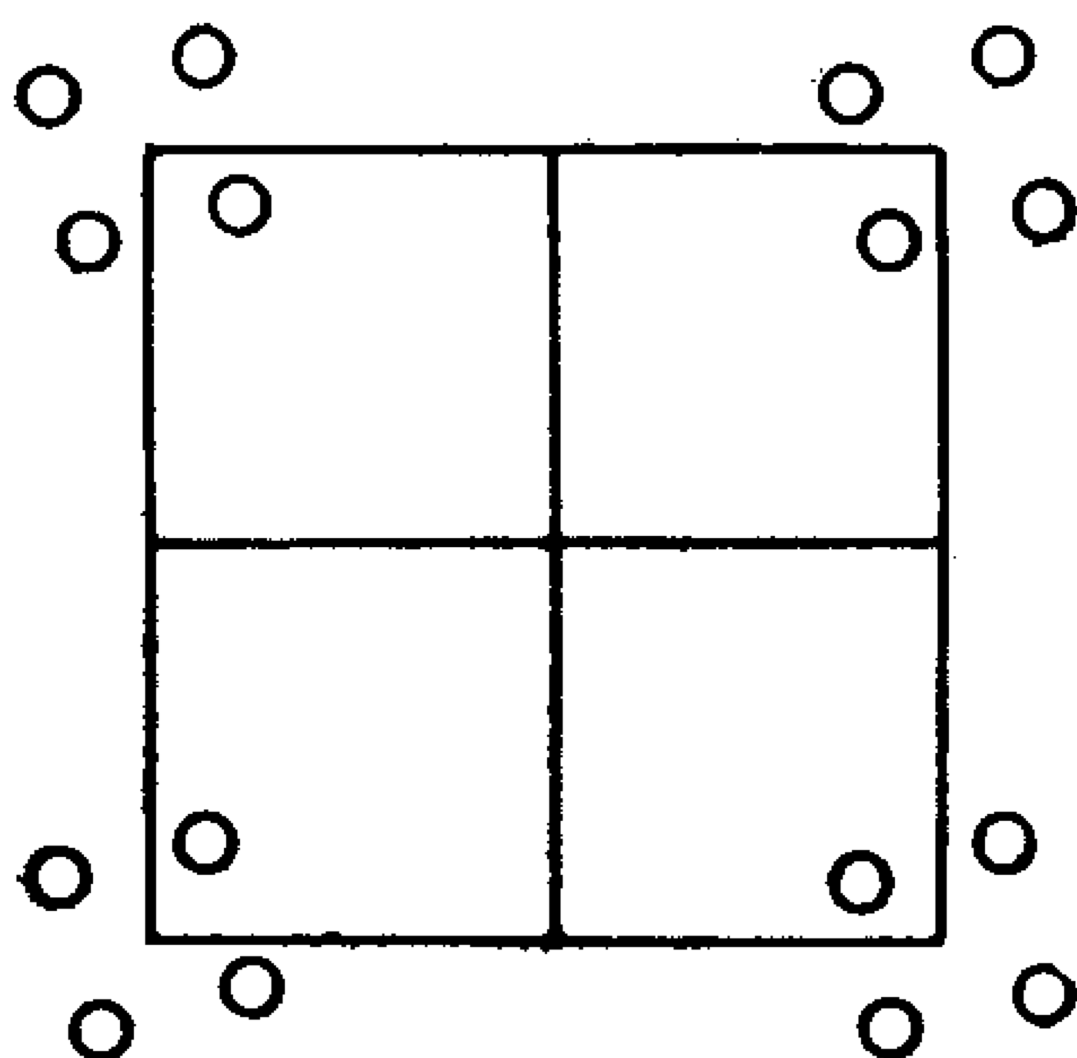
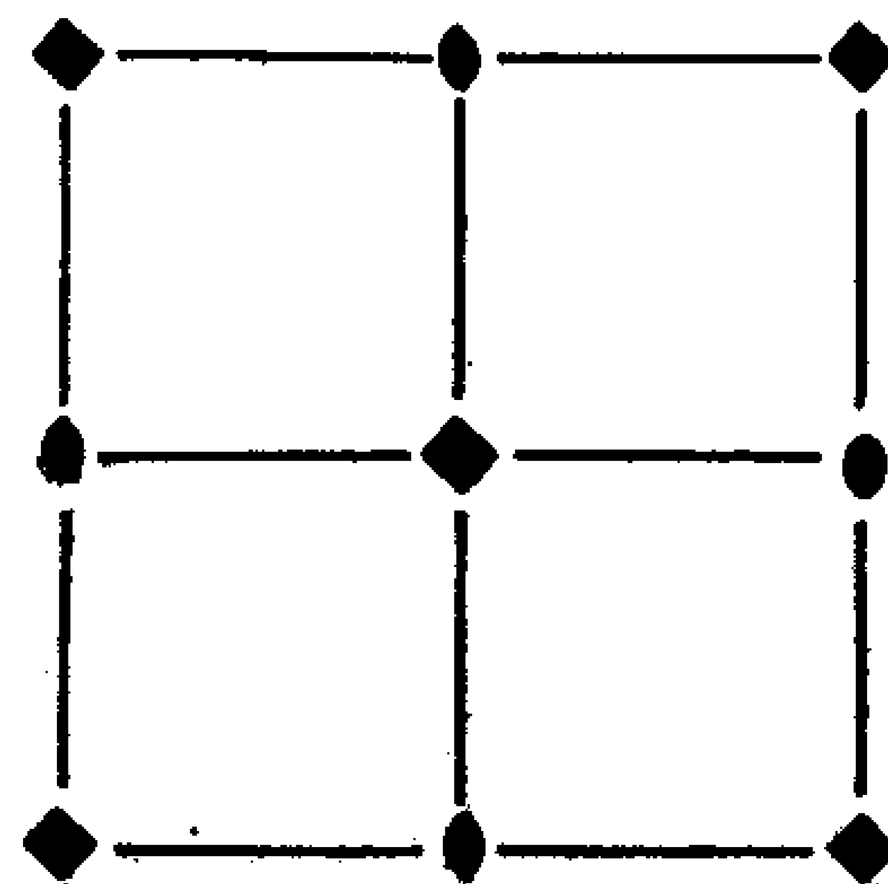




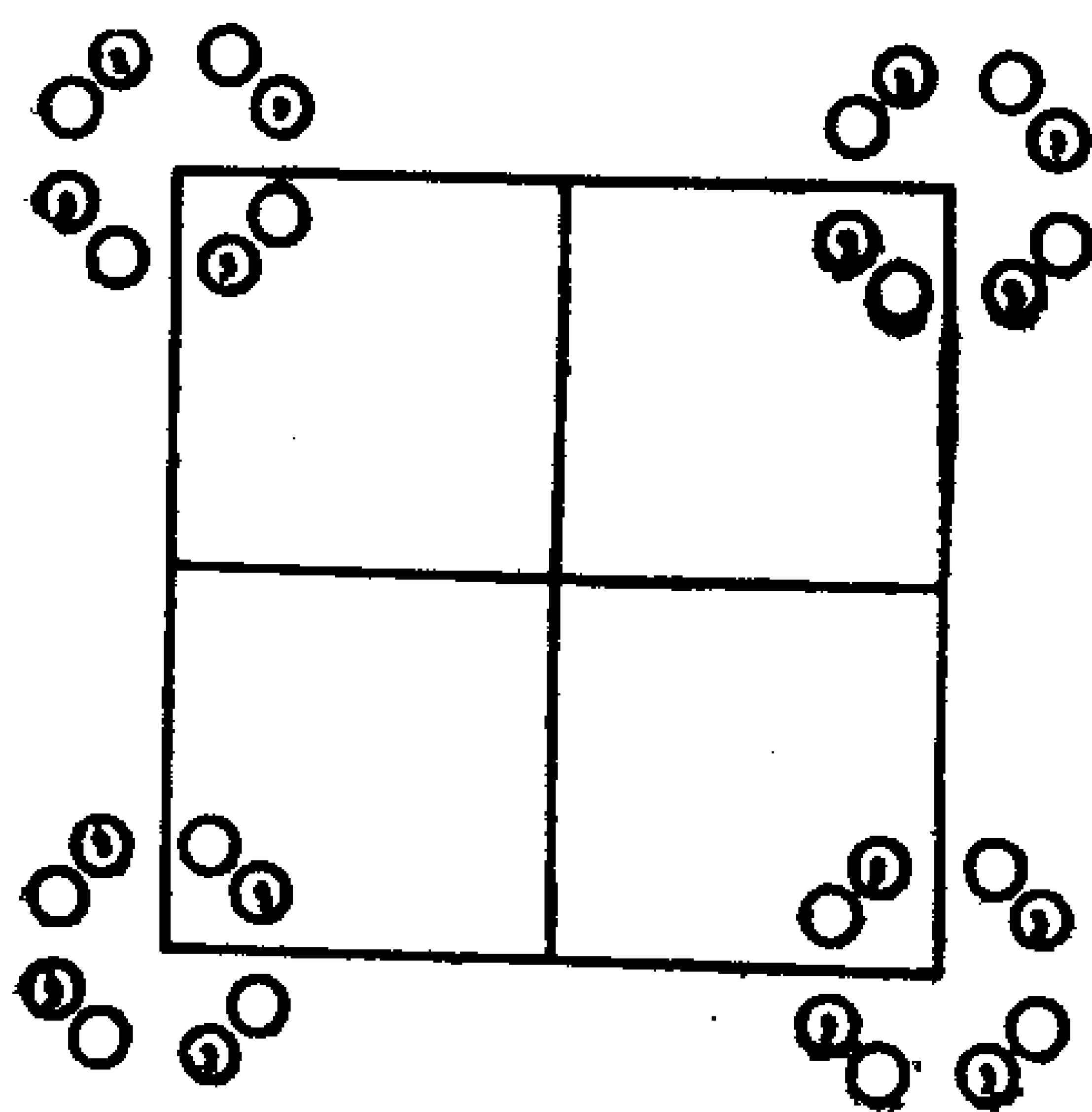
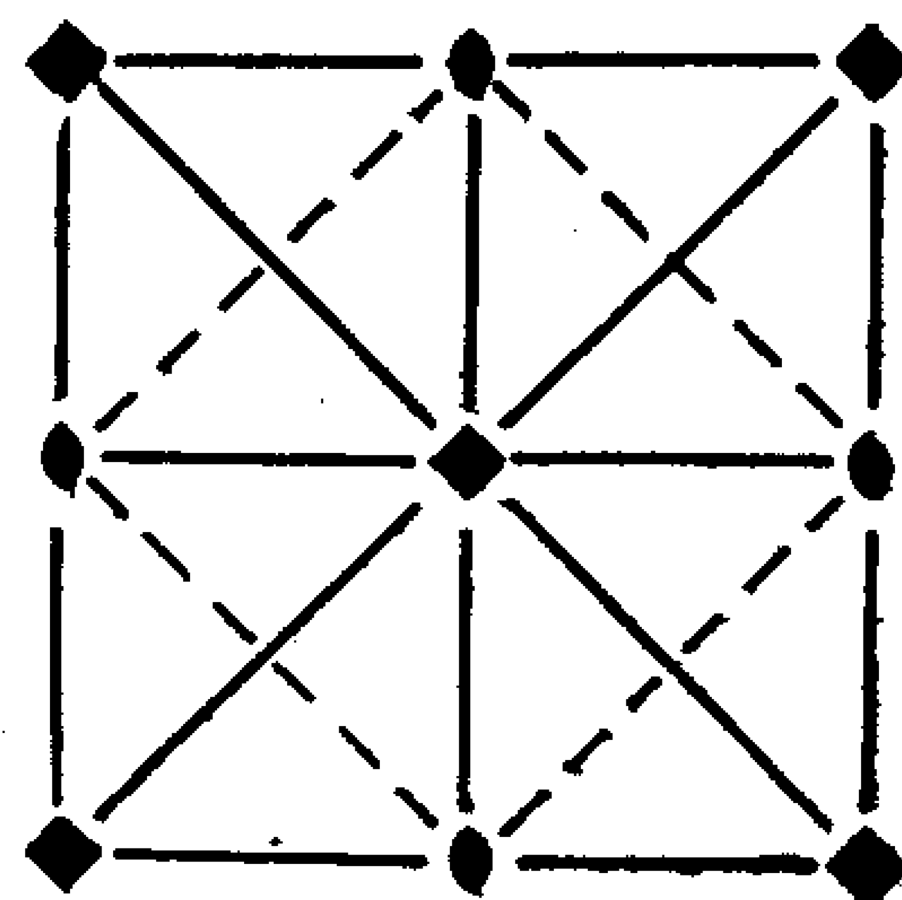
序号	平面群符号	点群符号	晶系
No.9	*c 2mm*	*mm*	长方

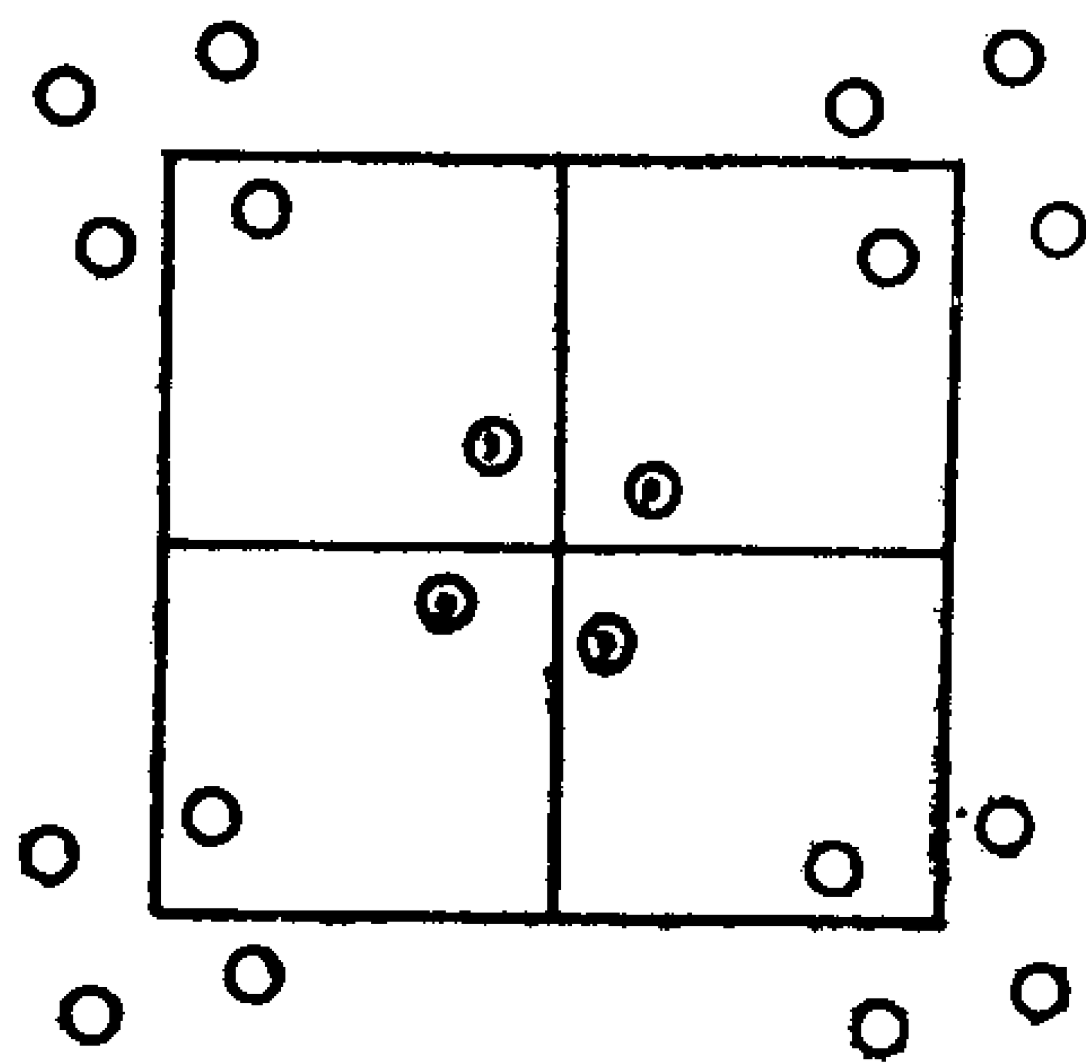
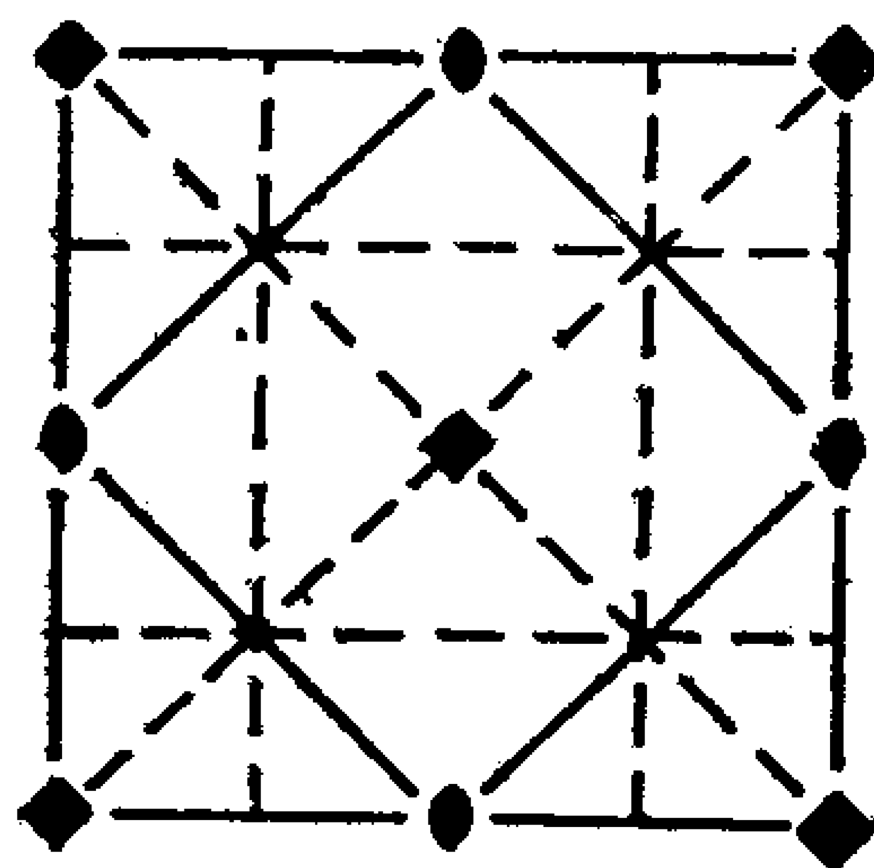
No.10	*p 4*	4	正方

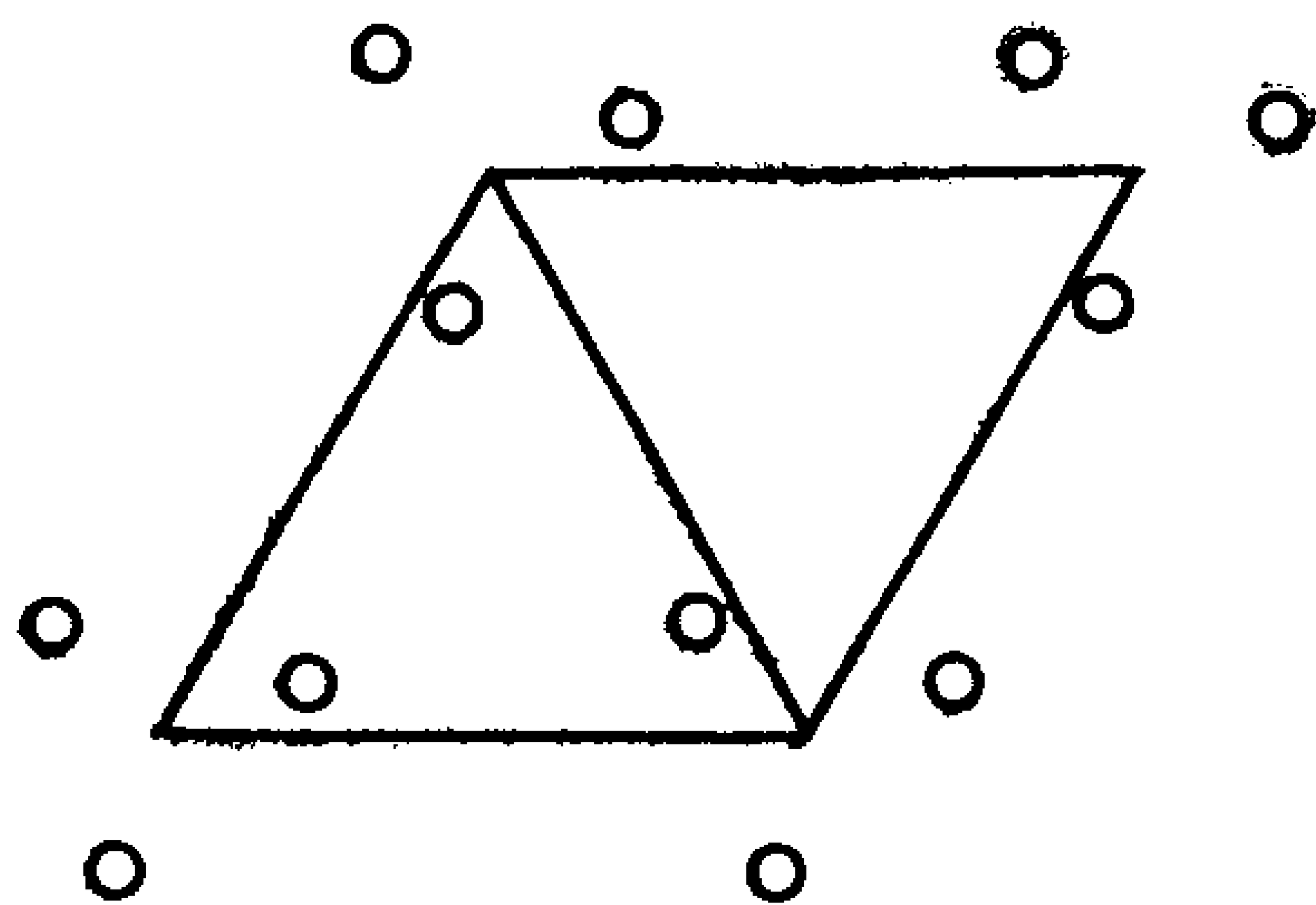
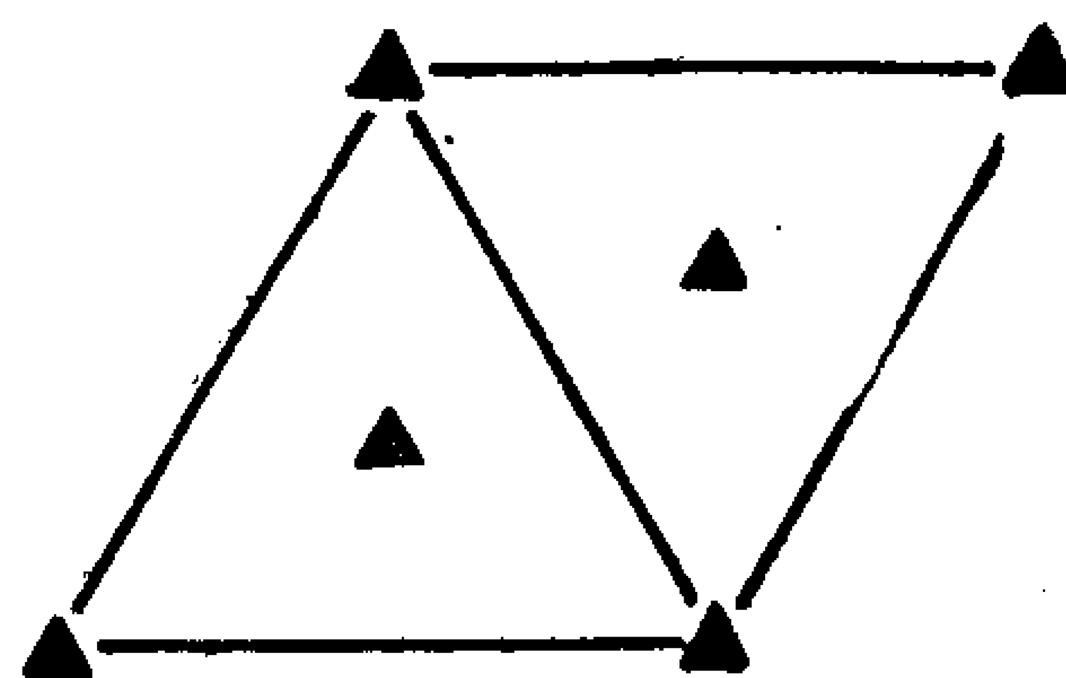
No.11	*p 4mm*	4*mm*	正方

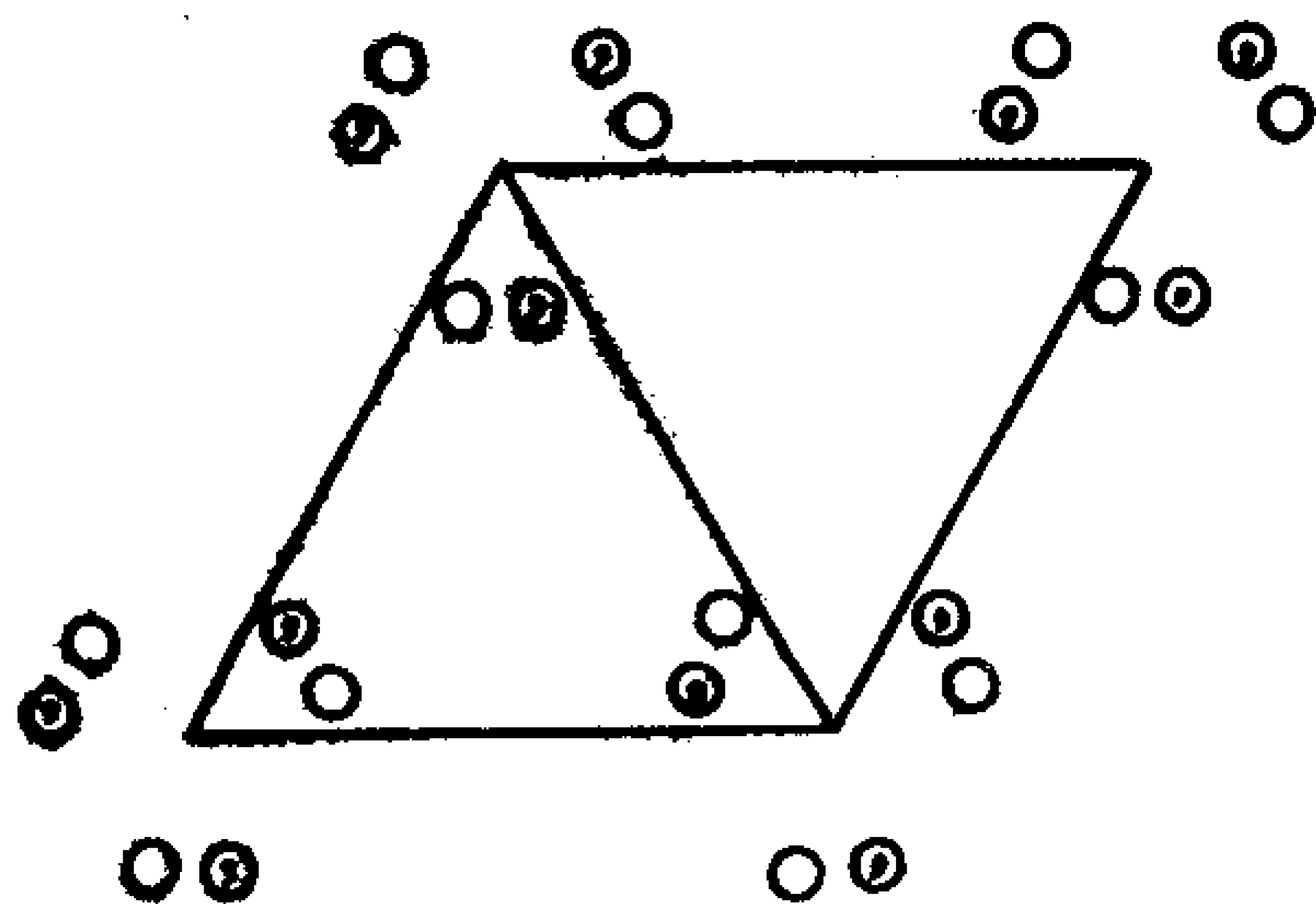
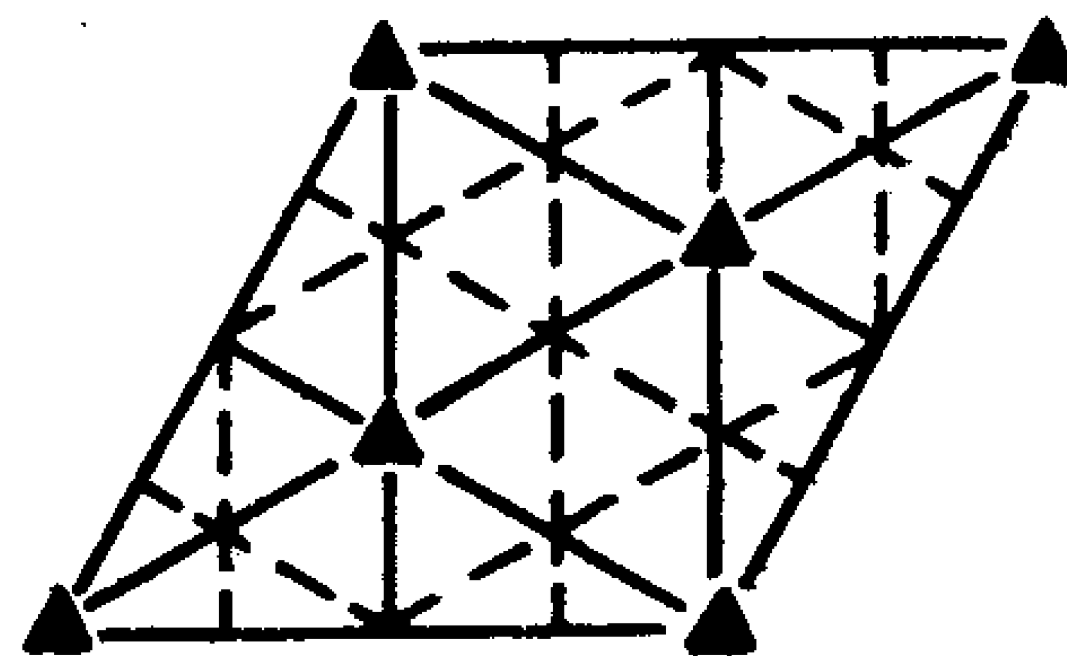
序号	平面群符号	点群符号	晶系
No.12	$p4gm$	$4mm$	正方

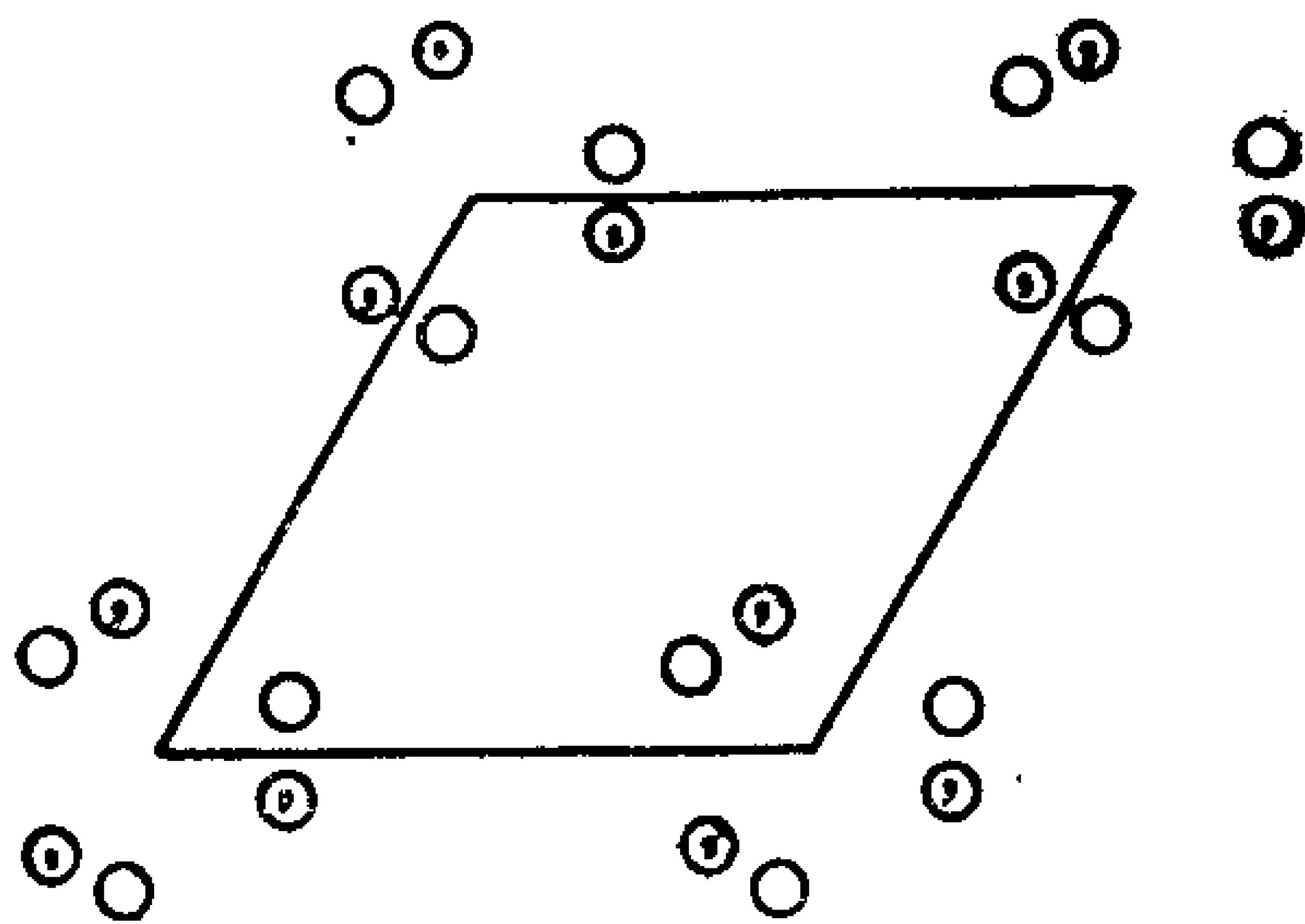
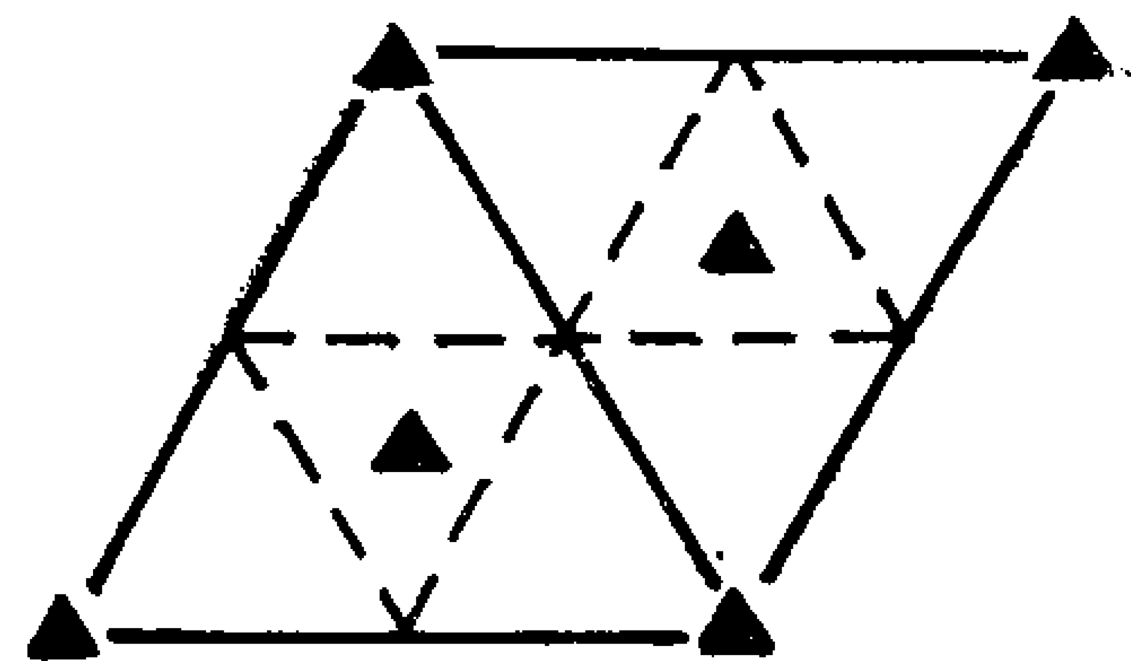
No.13	$p3$	3	六方

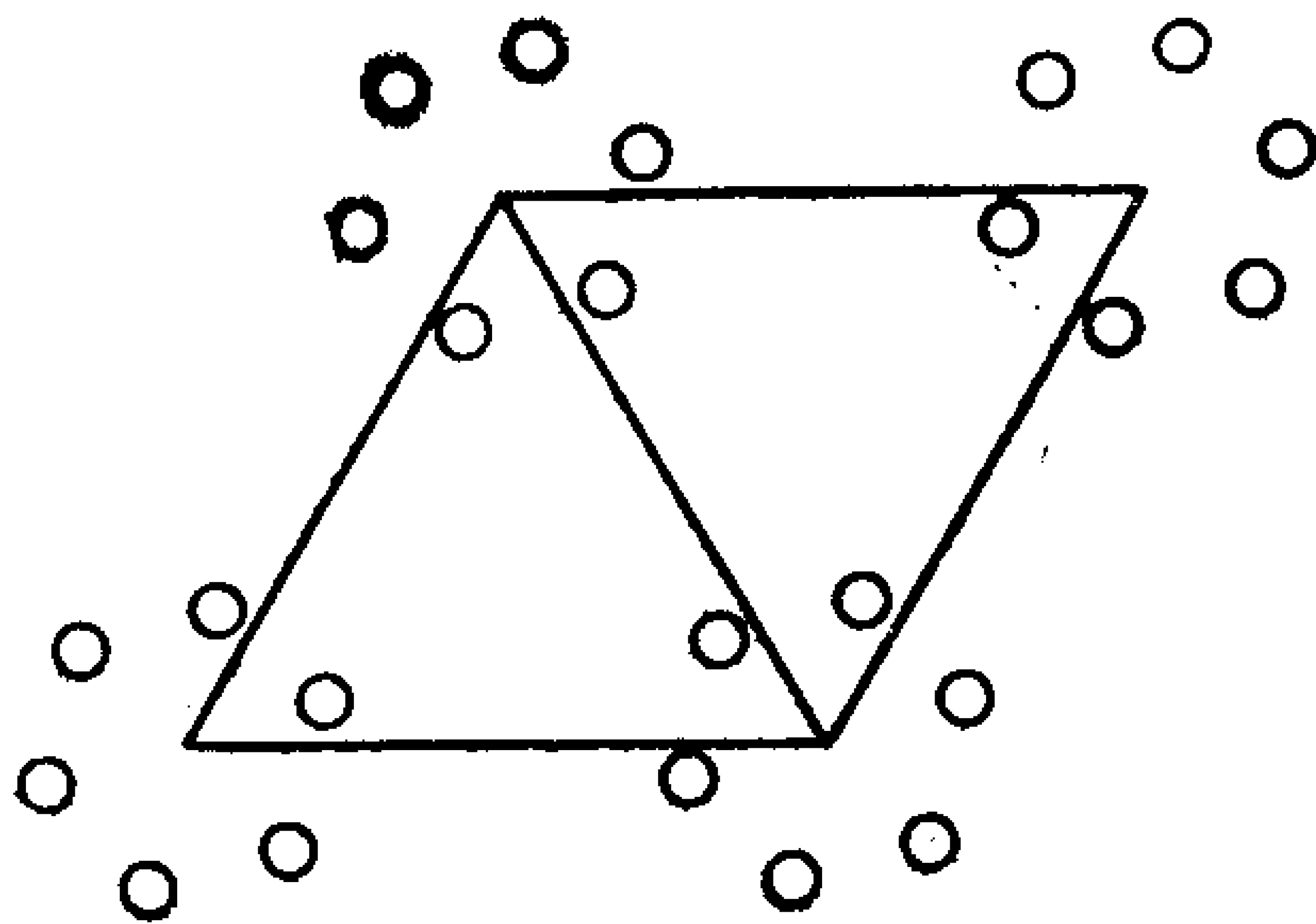
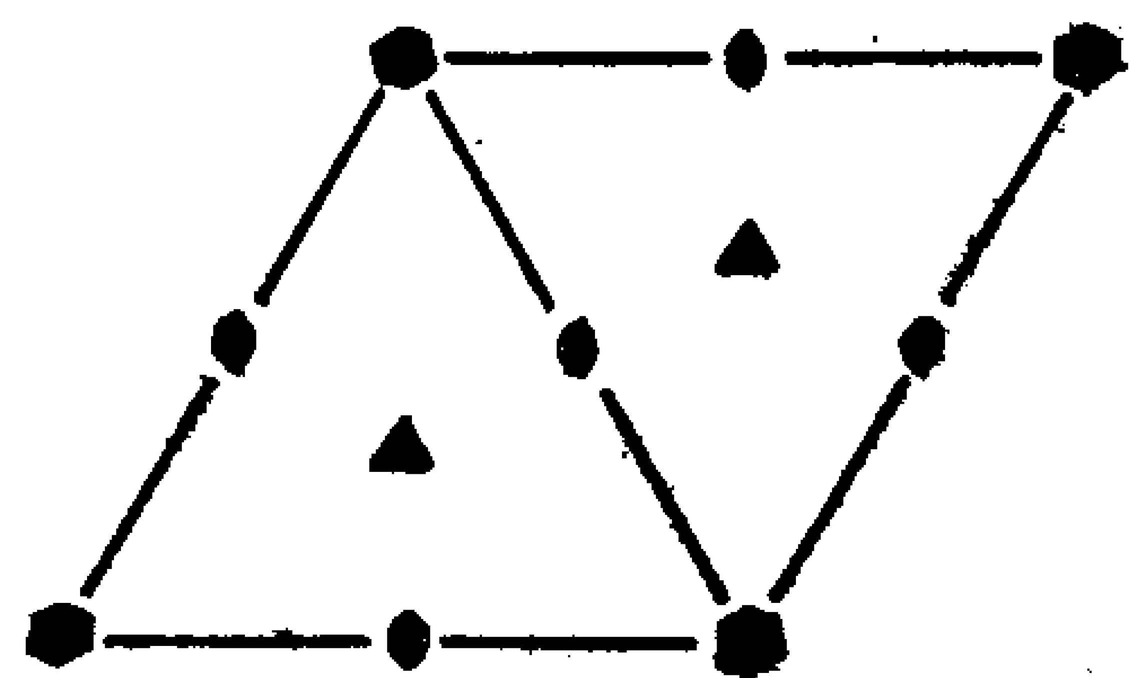
No.14	$p3m1$	$3m$	六方

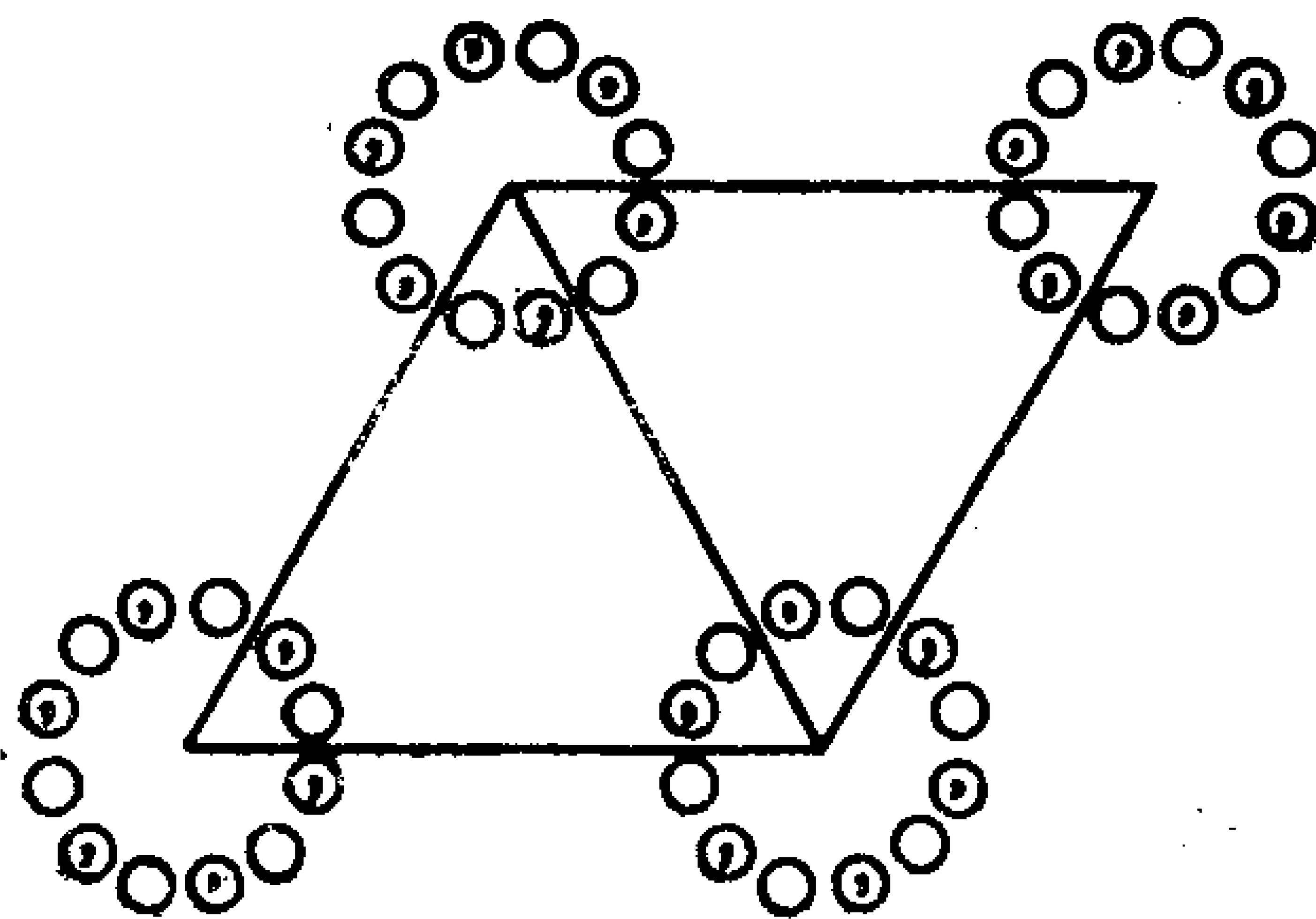
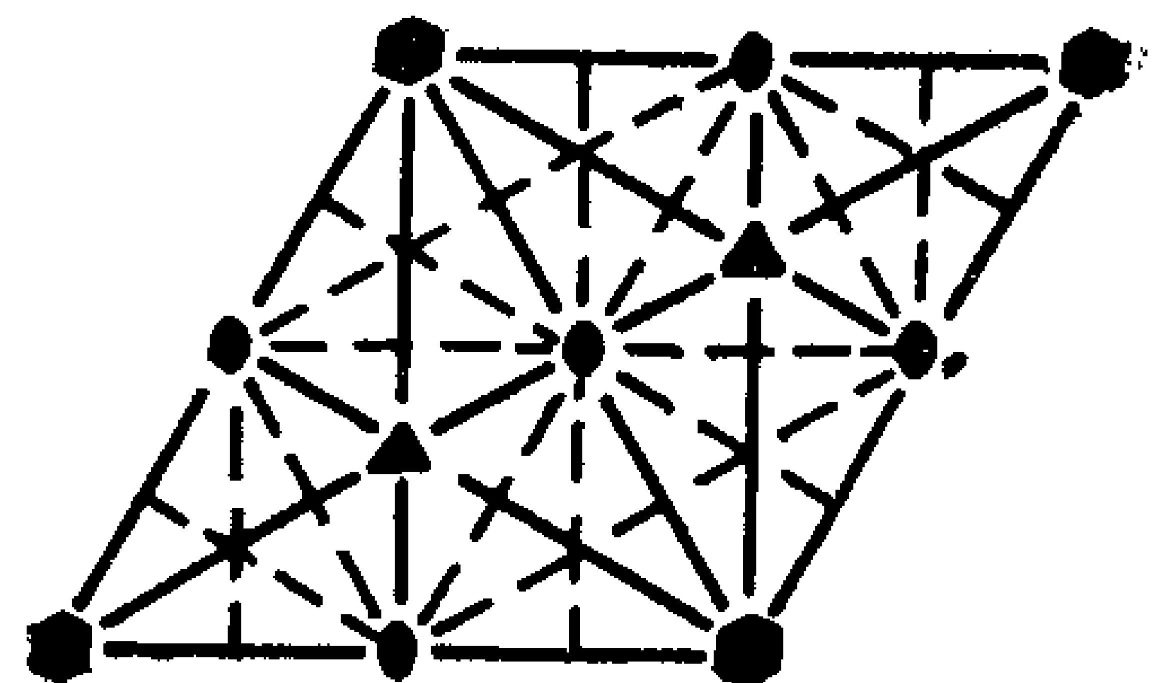
序号	平面群符号	点群符号	晶系
No.15	*p*31*m*	3*m*	六方

No.16	*p*6	6	六方

No.17	*p*6*mm*	6*mm*	六方

附录 G　73 种点式空间群

晶系	布拉菲点阵	空　间　群
三斜	P	$P1$, $P\bar{1}$
单斜	P	$P2$, Pm, $P2/m$
	B或C	$B2$, Bm, $B2/m$（第一种定向）
正交	P	$P222$, $Pmm2$, $Pmmm$
	C，A或B	$C222$, $Cmm2$, $Amm2^*$, $Cmmm$
	I	$I222$, $Imm2$, $Immm$
	F	$F222$, $Imm2$, $Fmmm$
四方	P	$P4,P\bar{4},P4/m,P422,P4mm,P\bar{4}2m,$ $P\bar{4}m2^*,P4/mmm$
	I	$I4,I\bar{4},I4/m,I422,I4mm,I\bar{4}2m,$ $I\bar{4}m2^*,I4/mmm$
立方	P	$P23,Pm3,P432,P\bar{4}3m,Pm3m$
	I	$I23,Im3,I432,I\bar{4}3m,Im3m$
	F	$F23,Fm3,F432,F\bar{4}3m,Fm3m$
三方	P	$P3,P\bar{3},P312,P321^*,P3m1,P31m^*,$ $P\bar{3}1m,P\bar{3}m1^*$
（菱形）	R	$R3,R\bar{3},R32,R3m,R\bar{3}m$
六方	P	$P6,P\bar{6},P6/m,P622,P6mm,P\bar{6}m2,$ $P\bar{6}2m^*,P6/mmm$

---

* 考虑对称要素与布喇菲点阵不同取向而增加的 7 种空间群。

附录 H 230 种空间群

这里，用空间群序号、熊夫利符号、标准的简略国际符号和标准的完全国际符号列出了 230 种空间群。空间群序号下面划一直线表示它是点式空间群。

三 斜 晶 系

空 间 群 序 号	熊 夫 利 符 号	
1	C_1^1	$P1$
2	C_i^1	$P\bar{1}$

单 斜 晶 系

空间群序号	熊夫利符号	z 轴是唯一轴（第一种定向）		y 轴是唯一轴（第二种定向）	
		简略国际符号	完全国际符号	简略国际符号	完全国际符号
3	C_2^1	$P2$	$P112$	$P2$	$P121$
4	C_2^2	$P2_1$	$P112_1$	$P2_1$	$P12_11$
5	C_2^3	$B2$	$B112$	$C2$	$C121$
6	C_s^1	Pm	$P11m$	Pm	$P1m1$
7	C_s^2	Pb	$P11b$	Pc	$P1c1$
8	C_s^3	Bm	$B11m$	Cm	$C1m1$
9	C_s^4	Bb	$B11b$	Cc	$C1c1$
10	C_{2h}^1	$P2/m$	$P11\frac{2}{m}$	$P2/m$	$P1\frac{2}{m}1$
11	C_{2h}^2	$P2_1/m$	$P11\frac{2_1}{m}$	$P2_1/m$	$P1\frac{2_1}{m}1$
12	C_{2h}^3	$B2/m$	$B11\frac{2}{m}$	$C2/m$	$C1\frac{2}{m}1$

空间群序号	熊夫利符号	z 轴是唯一轴（第一种定向）		y 轴是唯一轴（第二种定向）	
		简略国际符号	完全国际符号	简略国际符号	完全国际符号
13	C_{2h}^4	$P2/b$	$P11\frac{2}{b}$	$P2/c$	$P_1\frac{2}{c}1$
14	C_{2h}^5	$P2_1/b$	$P11\frac{2_1}{b}$	$P2_1/c$	$P_1\frac{2_1}{c}1$
15	C_{2h}^6	$B2/b$	$B11\frac{2}{b}$	$C2/c$	$C1\frac{2}{c}1$

正　交　晶　系

空间群序号	熊夫利符号	简略国际符号	完全国际符号	空间群序号	熊夫利符号	简略国际符号	完全国际符号
16	$D_2^1=V^1$	$P222$	$P222$	30	C_{2v}^6	$Pnc2$	$Pnc2$
17	$D_2^2=V^2$	$P222_1$	$P222_1$	31	C_{2v}^7	$Pmn2_1$	$Pmn2_1$
18	$D_2^3=V^3$	$P2_12_12$	$P2_12_12$	32	C_{2v}^8	$Pba2$	$Pba2$
19	$D_2^4=V^4$	$P2_12_12_1$	$P2_12_12_1$	33	C_{2v}^9	$Pna2_1$	$Pna2_1$
20	$D_2^5=V^5$	$C222_1$	$C222_1$	34	C_{2v}^{10}	$Pnn2$	$Pnn2$
21	$D_2^6=V^6$	$C222$	$C222$	35	C_{2v}^{11}	$Cmm2$	$Cmm2$
22	$D_2^7=V^7$	$F222$	$F222$	36	C_{2v}^{12}	$Cmc2_1$	$Cmc2_1$
23	$D_2^8=V^8$	$I222$	$I222$	37	C_{2v}^{13}	$Ccc2$	$Ccc2$
24	$D_2^9=V^9$	$I2_12_12_1$	$I2_12_12_1$	38	C_{2v}^{14}	$Amm2$	$Amm2$
25	C_{2v}^1	$Pmm2$	$Pmm2$	39	C_{2v}^{15}	$Abm2$	$Abm2$
26	C_{2v}^2	$Pmc2_1$	$Pmc2_1$	40	C_{2v}^{16}	$Ama2$	$Ama2$
27	C_{2v}^3	$Pcc2$	$Pcc2$	41	C_{2v}^{17}	$Aba2$	$Aba2$
28	C_{2v}^4	$Pma2$	$Pma2$	42	C_{2v}^{18}	$Fmm2$	$Fmm2$
29	C_{2v}^5	$Pca2_1$	$Pca2_1$	43	C_{2v}^{19}	$Fdd2$	$Fdd2$

空间群序号	熊夫利符号	简略国际符号	完全国际符号	空间群序号	熊夫利符号	简略国际符号	完全国际符号
44	C_{2v}^{20}	$Imm2$	$Imm2$	60	$D_{2h}^{14}=V_h^{14}$	$Pbcn$	$P\frac{2_1}{b}\frac{2}{c}\frac{2_1}{n}$
45	C_{2v}^{21}	$Iba2$	$Iba2$	61	$D_{2h}^{15}=V_h^{15}$	$Pbca$	$P\frac{2_1}{b}\frac{2_1}{c}\frac{2_1}{a}$
46	C_{2v}^{22}	$Ima2$	$Ima2$				
47	$D_{2h}^{1}=V_h^{1}$	$Pmmm$	$P\frac{2}{m}\frac{2}{m}\frac{2}{m}$	62	$D_{2h}^{16}=V_h^{16}$	$Pnma$	$P\frac{2_1}{n}\frac{2_1}{m}\frac{2_1}{a}$
48	$D_{2h}^{2}=V_h^{2}$	$Pnnn$	$P\frac{2}{n}\frac{2}{n}\frac{2}{n}$	63	$D_{2h}^{17}=V_h^{17}$	$Cmcm$	$C\frac{2}{m}\frac{2}{c}\frac{2_1}{m}$
49	$D_{2h}^{3}=V_h^{3}$	$Pccm$	$P\frac{2}{c}\frac{2}{c}\frac{2}{m}$	64	$D_{2h}^{18}=V_h^{18}$	$Cmca$	$C\frac{2}{m}\frac{2}{c}\frac{2_1}{a}$
50	$D_{2h}^{4}=V_h^{4}$	$Pban$	$P\frac{2}{b}\frac{2}{a}\frac{2}{n}$	65	$D_{2h}^{19}=V_h^{19}$	$Cmmm$	$C\frac{2}{m}\frac{2}{m}\frac{2}{m}$
51	$D_{2h}^{5}=V_h^{5}$	$Pmma$	$P\frac{2_1}{m}\frac{2}{m}\frac{2}{a}$	66	$D_{2h}^{20}=V_h^{20}$	$Cccm$	$C\frac{2}{c}\frac{2}{c}\frac{2}{m}$
52	$D_{2h}^{6}=V_h^{6}$	$Pnna$	$P\frac{2}{n}\frac{2_1}{n}\frac{2}{a}$	67	$D_{2h}^{21}=V_h^{21}$	$Cmma$	$C\frac{2}{m}\frac{2}{m}\frac{2}{a}$
53	$D_{2h}^{7}=V_h^{7}$	$Pmna$	$P\frac{2}{m}\frac{2}{n}\frac{2_1}{a}$	68	$D_{2h}^{22}=V_h^{22}$	$Ccca$	$C\frac{2}{c}\frac{2}{c}\frac{2}{a}$
54	$D_{2h}^{8}=V_h^{8}$	$Pcca$	$P\frac{2_1}{c}\frac{2}{c}\frac{2}{a}$	69	$D_{2h}^{23}=V_h^{23}$	$Fmmm$	$F\frac{2}{m}\frac{2}{m}\frac{2}{m}$
55	$D_{2h}^{9}=V_h^{9}$	$Pbam$	$P\frac{2_1}{b}\frac{2_1}{a}\frac{2}{m}$	70	$D_{2h}^{24}=V_h^{24}$	$Fddd$	$F\frac{2}{d}\frac{2}{d}\frac{2}{d}$
56	$D_{2h}^{10}=V_h^{10}$	$Pccn$	$P\frac{2_1}{c}\frac{2_1}{c}\frac{2}{n}$	71	$D_{2h}^{25}=V_h^{25}$	$Immm$	$I\frac{2}{m}\frac{2}{m}\frac{2}{m}$
57	$D_{2h}^{11}=V_h^{11}$	$Pbcm$	$P\frac{2}{b}\frac{2_1}{c}\frac{2_1}{m}$	72	$D_{2h}^{26}=V_h^{26}$	$Ibam$	$I\frac{2}{b}\frac{2}{a}\frac{2}{m}$
58	$D_{2h}^{12}=V_h^{12}$	$Pnnm$	$P\frac{2_1}{n}\frac{2_1}{n}\frac{2}{m}$	73	$D_{2h}^{27}=V_h^{27}$	$Ibca$	$I\frac{2}{b}\frac{2}{c}\frac{2}{a}$
59	$D_{2h}^{13}=V_h^{13}$	$Pmmn$	$P\frac{2_1}{m}\frac{2_1}{m}\frac{2}{n}$	74	$D_{2h}^{28}=V_h^{28}$	$Imma$	$I\frac{2}{m}\frac{2}{m}\frac{2}{a}$

四　方　晶　系

空间群序号	熊夫利符号	国际符号 a b c (标准的)	国际符号 (a±b)(b∓a)c	空间群序号	熊夫利符号	国际符号 a b c (标准的)	国际符号 (a±b)(b∓a)c
75	C_4^1	$P4$	$C4$	99	C_{4v}^1	$P4mm$	$C4mm$
76	C_4^2	$P4_1$	$C4_1$	100	C_{4v}^2	$P4bm$	$C4mb$
77	C_4^3	$P4_2$	$C4_2$	101	C_{4v}^3	$P4_2cm$	$C4_2mc$
78	C_4^4	$P4_3$	$C4_3$	102	C_{4v}^4	$P4_2nm$	$C4_2mn$
79	C_4^5	$I4$	$F4$	103	C_{4v}^5	$P4cc$	$C4cc$
80	C_4^6	$I4_1$	$F4_1$	104	C_{4v}^6	$P4nc$	$C4cn$
81	S_4^1	$P\bar{4}$	$C\bar{4}$	105	C_{4v}^7	$P4_2mc$	$C4_2cm$
82	S_4^2	$I\bar{4}$	$F\bar{4}$	106	C_{4v}^8	$P4_2bc$	$C4_2cb$
83	C_{4h}^1	$P4/m$	$C4/m$	107	C_{4v}^9	$I4mm$	$F4mm$
84	C_{4h}^2	$P4_2/m$	$C4_2/m$	108	C_{4v}^{10}	$I4cm$	$F4mc$
85	C_{4h}^3	$P4/n$	$C4/n$	109	C_{4v}^{11}	$I4_1md$	$F4_1dm$
86	C_{4h}^4	$P4_2/n$	$C4_2/n$	110	C_{4v}^{12}	$I4_1cd$	$F4_1dc$
87	C_{4h}^5	$I4/m$	$F4/m$	111	$D_{2d}^1=V_d^1$	$P\bar{4}2m$	$C\bar{4}m2$
88	C_{4h}^6	$I4_1/a$	$F4_1/a$	112	$D_{2d}^2=V_d^2$	$P\bar{4}2c$	$C\bar{4}c2$
89	D_4^1	$P422$	$C422$	113	$D_{2d}^3=V_d^3$	$P\bar{4}2_1m$	$C\bar{4}m2_1$
90	D_4^2	$P42_12$	$C422_1$	114	$D_{2d}^4=V_d^4$	$P\bar{4}2_1c$	$C\bar{4}c2_1$
91	D_4^3	$P4_122$	$C4_122$	115	$D_{2d}^5=V_d^5$	$P\bar{4}m2$	$C\bar{4}2m$
92	D_4^4	$P4_12_12$	$C4_122_1$	116	$D_{2d}^6=V_d^6$	$P\bar{4}c2$	$C\bar{4}2c$
93	D_4^5	$P4_222$	$C4_222$	117	$D_{2d}^7=V_d^7$	$P\bar{4}b2$	$C\bar{4}2b$
94	D_4^6	$P4_22_12$	$C4_222_1$	118	$D_{2d}^8=V_d^8$	$P\bar{4}n2$	$C\bar{4}2n$
95	D_4^7	$P4_322$	$C4_322$	119	$D_{2d}^9=V_d^9$	$I\bar{4}m2$	$F\bar{4}2m$
96	D_4^8	$P4_32_12$	$C4_322_1$	120	$D_{2d}^{10}=V_d^{10}$	$I\bar{4}c2$	$F\bar{4}2c$
97	D_4^9	$I422$	$F422$	121	$D_{2d}^{11}=V_d^{11}$	$I\bar{4}2m$	$F\bar{4}m2$
98	D_4^{10}	$I4_122$	$F4_122$	122	$D_{2d}^{12}=V_d^{12}$	$I\bar{4}2d$	$F\bar{4}d2$

空间群序号	熊夫利符号	简略国际符号		完全国际符号	
		a b c（标准的）	(***a***±***b***)(***b***∓***a***)***c***	***a b c***	(***a***±***b***)(***b***∓***a***)***c***
123	D_{4h}^{1}	$P4/mmm$	$C4/mmm$	$P\frac{4}{m}\frac{2}{m}\frac{2}{m}$	$C\frac{4}{m}\frac{2}{m}\frac{2}{m}$
124	D_{4h}^{2}	$P4/mcc$	$C4/mcc$	$P\frac{4}{m}\frac{2}{c}\frac{2}{c}$	$C\frac{4}{m}\frac{2}{c}\frac{2}{c}$
125	D_{4h}^{3}	$P4/nbm$	$C4/nmb$	$P\frac{4}{n}\frac{2}{b}\frac{2}{m}$	$C\frac{4}{n}\frac{2}{m}\frac{2}{b}$
126	D_{4h}^{4}	$P4/nnc$	$C4/ncn$	$P\frac{4}{n}\frac{2}{n}\frac{2}{c}$	$C\frac{4}{n}\frac{2}{c}\frac{2}{n}$
127	D_{4h}^{5}	$P4/mbm$	$C4/mmb$	$P\frac{4}{m}\frac{2_1}{b}\frac{2}{m}$	$C\frac{4}{m}\frac{2}{m}\frac{2_1}{b}$
128	D_{4h}^{6}	$P4/mnc$	$C4/mcn$	$P\frac{4}{m}\frac{2_1}{n}\frac{2}{c}$	$C\frac{4}{m}\frac{2}{c}\frac{2_1}{n}$
129	D_{4h}^{7}	$P4/nmm$	$C4/nmm$	$P\frac{4}{n}\frac{2_1}{m}\frac{2}{m}$	$C\frac{4}{n}\frac{2}{m}\frac{2_1}{m}$
130	D_{4h}^{8}	$P4/ncc$	$C4/ncc$	$P\frac{4}{n}\frac{2_1}{c}\frac{2}{c}$	$C\frac{4}{n}\frac{2}{c}\frac{2_1}{c}$
131	D_{4h}^{9}	$P4_2/mmc$	$C4_2/mcm$	$P\frac{4_1}{m}\frac{2}{m}\frac{2}{c}$	$C\frac{4_1}{m}\frac{2}{c}\frac{2}{m}$
132	D_{4h}^{10}	$P4_2/mcm$	$C4_2/mmc$	$P\frac{4_1}{m}\frac{2}{c}\frac{2}{m}$	$C\frac{4_1}{m}\frac{2}{m}\frac{2}{c}$
133	D_{4h}^{11}	$P4_2/nbc$	$C4_2/ncb$	$P\frac{4_1}{n}\frac{2}{b}\frac{2}{c}$	$C\frac{4_1}{n}\frac{2}{c}\frac{2}{b}$
134	D_{4h}^{12}	$P4_2/nnm$	$C4_2/nmn$	$P\frac{4_1}{n}\frac{2}{n}\frac{2}{m}$	$C\frac{4_1}{n}\frac{2}{m}\frac{2}{n}$
135	D_{4h}^{13}	$P4_2/mbc$	$C4_2/mcb$	$P\frac{4_1}{m}\frac{2_1}{b}\frac{2}{c}$	$C\frac{4_1}{m}\frac{2}{c}\frac{2_1}{b}$
136	D_{4h}^{14}	$P4_2/mnm$	$C4_2/mmn$	$P\frac{4_1}{m}\frac{2_1}{n}\frac{2}{m}$	$C\frac{4_1}{m}\frac{2}{m}\frac{2_1}{n}$

空间群序号	熊夫利符号	简略国际符号 a b c (标准的)	简略国际符号 (a±b)(b∓a)c	完全国际符号 a b c	完全国际符号 (a±b)(b∓a)c
137	D_{4h}^{15}	$P4_2/nmc$	$C4_2/ncm$	$P\frac{4_1}{n}\frac{2_1}{m}\frac{2}{c}$	$C\frac{4_1}{n}\frac{2}{c}\frac{2_1}{m}$
138	D_{4h}^{16}	$P4_2/ncm$	$C4_2/nmc$	$P\frac{4_1}{n}\frac{2_1}{c}\frac{2}{m}$	$C\frac{4_1}{n}\frac{2}{m}\frac{2_1}{c}$
139	D_{4h}^{17}	$I4/mmm$	$F4/mmm$	$I\frac{4}{m}\frac{2}{m}\frac{2}{m}$	$F\frac{4}{m}\frac{2}{m}\frac{2}{m}$
140	D_{4h}^{18}	$I4/mcm$	$F4/mmc$	$I\frac{4}{m}\frac{2}{c}\frac{2}{m}$	$F\frac{4}{m}\frac{2}{m}\frac{2}{c}$
141	D_{4h}^{19}	$I4_1/amd$	$F4_1/adm$	$I\frac{4_1}{a}\frac{2}{m}\frac{2}{d}$	$F\frac{4_1}{a}\frac{2}{d}\frac{2}{m}$
142	D_{4h}^{20}	$I4_1/acd$	$F4_1/adc$	$I\frac{4_1}{a}\frac{2}{c}\frac{2}{d}$	$F\frac{4_1}{a}\frac{2}{d}\frac{2}{c}$

三 方 晶 系

空间群序号	熊夫利符号	简略国际符号	完全国际符号	空间群序号	熊夫利符号	简略国际符号	完全国际符号
143	C_3^1	$P3$		152	D_3^4	$P3_121$	
144	C_3^2	$P3_1$		153	D_3^5	$P3_212$	
145	C_3^3	$P3_2$		154	D_3^6	$P3_221$	
146	C_3^4	$R3$		155	D_3^7	$R32$	
147	C_{3i}^1	$P\bar{3}$		156	C_{3v}^1	$P3m1$	
148	C_{3i}^2	$R\bar{3}$		157	C_{3v}^2	$P31m$	
149	D_3^1	$P312$		158	C_{3v}^3	$P3c1$	
150	D_3^2	$P321$		159	C_{3v}^4	$P31c$	
151	D_3^3	$P3_112$		160	C_{3v}^5	$R3m$	

三方晶系（续）

空间群序号	熊夫利符号	简略国际符号	完全国际符号	空间群序号	熊夫利符号	简略国际符号	完全国际符号
161	C_{3v}^{6}	$R3c$		165	D_{3d}^{4}	$P\bar{3}c1$	$P\bar{3}\frac{2}{c}1$
162	D_{3d}^{1}	$P\bar{3}1m$	$P\bar{3}1\frac{2}{m}$	166	D_{3d}^{5}	$R\bar{3}m$	$R\bar{3}\frac{2}{m}$
163	D_{3d}^{2}	$P\bar{3}1c$	$P\bar{3}1\frac{2}{c}$	167	D_{3d}^{6}	$R\bar{3}c$	$R\bar{3}\frac{2}{c}$
164	D_{3d}^{3}	$P\bar{3}m1$	$P\bar{3}\frac{2}{m}1$				

六 方 晶 系

空间群序号	熊夫利符号	简略国际符号	完全国际符号	空间群序号	熊夫利符号	简略国际符号	完全国际符号
168	C_{6}^{1}	$P6$		183	C_{6v}^{1}	$P6mm$	
169	C_{6}^{2}	$P6_1$		184	C_{6v}^{2}	$P6cc$	
170	C_{6}^{3}	$P6_5$		185	C_{6v}^{3}	$P6_3cm$	
171	C_{6}^{4}	$P6_2$		186	C_{6v}^{4}	$P6_3mc$	
172	C_{6}^{5}	$P6_4$		187	D_{3h}^{1}	$P\bar{6}m2$	
173	C_{6}^{6}	$P6_3$		188	D_{3h}^{2}	$P\bar{6}c2$	
174	C_{3h}^{1}	$P\bar{6}$		189	D_{3h}^{3}	$P\bar{6}2m$	
175	C_{6h}^{1}	$P6/m$		190	D_{3h}^{4}	$P\bar{6}2c$	
176	C_{6h}^{2}	$P6_2/m$		191	D_{6h}^{1}	$P6/mmm$	$P\frac{6}{m}\frac{2}{m}\frac{2}{m}$
177	D_{6}^{1}	$P622$		192	D_{6h}^{2}	$P6/mcc$	$P\frac{6}{m}\frac{2}{c}\frac{2}{c}$
178	D_{6}^{2}	$P6_122$		193	D_{6h}^{3}	$P6_3/mcm$	$P\frac{6_1}{m}\frac{2}{c}\frac{2}{m}$
179	D_{6}^{3}	$P6_522$		194	D_{6h}^{4}	$P6_3/mmc$	$P\frac{6_1}{m}\frac{2}{m}\frac{2}{c}$
180	D_{6}^{4}	$P6_222$					
181	D_{6}^{5}	$P6_422$					
182	D_{6}^{6}	$P6_322$					

立　方　晶　系

空间群序号	熊夫利符号	简略国际符号	完全国际符号	空间群序号	熊夫利符号	简略国际符号	完全国际符号
195	T^1	$P23$		214	O^8	$I4_132$	
196	T^2	$F23$		215	T_d^1	$P\bar{4}3m$	
197	T^3	$I23$		216	T_d^2	$F\bar{4}3m$	
198	T^4	$P2_13$		217	T_d^3	$I\bar{4}3m$	
199	T^5	$I2_13$		218	T_d^4	$P\bar{4}3n$	
200	T_h^1	$Pm3$	$P\frac{2}{m}\bar{3}$	219	T_d^5	$F\bar{4}3c$	
201	T_h^2	$Pn3$	$P\frac{2}{n}\bar{3}$	220	T_d^6	$I\bar{4}3d$	
202	T_h^3	$Fm3$	$F\frac{2}{m}\bar{3}$	221	O_h^1	$Pm3m$	$P\frac{4}{m}\bar{3}\frac{2}{m}$
203	T_h^4	$Fd3$	$F\frac{2}{d}\bar{3}$	222	O_h^2	$Pn3n$	$P\frac{4}{n}\bar{3}\frac{2}{n}$
204	T_h^5	$Im3$	$I\frac{2}{m}\bar{3}$	223	O_h^3	$Pm3n$	$P\frac{4_1}{m}\bar{3}\frac{2}{n}$
205	T_h^6	$Pa3$	$P\frac{2_1}{a}\bar{3}$	224	O_h^4	$Pn3m$	$P\frac{4_1}{n}\bar{3}\frac{2}{m}$
206	T_h^7	$Ia3$	$I\frac{2_1}{a}\bar{3}$	225	O_h^5	$Fm3m$	$F\frac{4}{m}\bar{3}\frac{2}{m}$
207	O^1	$P432$		226	O_h^6	$Fm3c$	$F\frac{4}{m}\bar{3}\frac{2}{c}$
208	O^2	$P4_232$		227	O_h^7	$Fd3m$	$F\frac{4_1}{d}\bar{3}\frac{2}{m}$
209	O^3	$F432$		228	O_h^8	$Fd3c$	$F\frac{4_1}{d}\bar{3}\frac{2}{c}$
210	O^4	$F4_132$		229	O_h^9	$Im3m$	$I\frac{4}{m}\bar{3}\frac{2}{m}$
211	O^5	$I432$		230	O_h^{10}	$Ia3d$	$I\frac{4_1}{a}\bar{3}\frac{2}{d}$
212	O^6	$P4_332$					
213	O^7	$P4_132$					

附录 I 若干空间群的乌科夫位置资料

这里，从《国际表》选录了若干空间群的乌科夫位置资料。

$I4/m$ C_{4h}^5 $4/m$ Tetragonal

No. 87 $I4/m$

Origin at centre $(4/m)$

Positions

Multiplicity, Wyckoff lcttcr, Site symmetry			Coordinates $(0,0,0)+$ $\left(\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}\right)+$			
16	i	1	(1) x,y,z	(2) $\bar{x},\bar{y},z$	(3) $\bar{y},x,z$	
			(4) $y,\bar{x},z$	(5) $\bar{x},\bar{y},\bar{z}$	(6) $x,y,\bar{z}$	
			(7) $y,\bar{x},\bar{z}$	(8) $\bar{y},x,\bar{z}$		
8	h	$m..$	$x,y,0$	$\bar{x},\bar{y},0$	$\bar{y},x,0$	$y,\bar{x},0$
8	g	$2..$	$0,\frac{1}{2},z$	$\frac{1}{2},0,z$	$0,\frac{1}{2},\bar{z}$	$\frac{1}{2},0,\bar{z}$
8	f	$\bar{1}$	$\frac{1}{4},\frac{1}{4},\frac{1}{4}$	$\frac{3}{4},\frac{3}{4},\frac{1}{4}$	$\frac{3}{4},\frac{1}{4},\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4},\frac{3}{4},\frac{1}{4}$
4	e	$4..$	$0,0,z$	$0,0,\bar{z}$		
4	d	$\bar{4}..$	$0,\frac{1}{2},\frac{1}{4}$	$\frac{1}{2},0,\frac{1}{4}$		
4	c	$2/m..$	$0,\frac{1}{2},0$	$\frac{1}{2},0,0$		
2	b	$4/m..$	$0,0,\frac{1}{2}$			
2	a	$4/m..$	$0,0,0$			

$R\bar{3}m$ D_{3d}^{5} $\bar{3}m$ Trigonal

No.166 $R\bar{3}2/m$

HEXAGONAL AXES Origin at centre ($\bar{3}m$)

Positions

Multiplicity, Wyckoff letter, Site symmetry			Coordinates $(0,0,0)+$ $\left(\frac{2}{3},\frac{1}{3},\frac{1}{3}\right)+$ $\left(\frac{1}{3},\frac{2}{3},\frac{2}{3}\right)+$			
36	*i*	1	(1) x,y,z		(2) $\bar{y},x-y,z$	
			(3) $\bar{x}+y,\bar{x},z$		(4) $y,x,\bar{z}$	
			(5) $x-y,\bar{y},\bar{z}$		(6) $\bar{x},\bar{x}+y,\bar{z}$	
			(7) $\bar{x},\bar{y},\bar{z}$		(8) $y,\bar{x}+y,\bar{z}$	
			(9) $x-y,x,\bar{z}$		(10) $\bar{y},\bar{x},z$	
			(11) $\bar{x}+y,y,z$		(12) $x,x-y,z$	
18	*h*	$.m$	$x,\bar{x},z$	$x,2x,z$	$2\bar{x},\bar{x},z$	$\bar{x},x,\bar{z}$
			$2x,x,\bar{z}$	$\bar{x},2\bar{x},\bar{z}$		
18	*g*	$.2$	$x,0,\frac{1}{2}$	$0,x,\frac{1}{2}$	$\bar{x},\bar{x},\frac{1}{2}$	$\bar{x},0,\frac{1}{2}$
			$0,\bar{x},\frac{1}{2}$	$x,x,\frac{1}{2}$		
18	*f*	$.2$	$x,0,0$	$0,x,0$	$\bar{x},\bar{x},0$	$\bar{x},0,0$
			$0,\bar{x},0$	$x,x,0$		
9	*e*	$.2/m$	$\frac{1}{2},0,0$	$0,\frac{1}{2},0$	$\frac{1}{2},\frac{1}{2},0$	
9	*d*	$.2/m$	$\frac{1}{2},0,\frac{1}{2}$	$0,\frac{1}{2},\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}$	
6	*c*	$3m$	$0,0,z$	$0,0,\bar{z}$		
3	*b*	$\bar{3}m$	$0,0,\frac{1}{2}$			
3	*a*	$\bar{3}m$	$0,0,0$			

RHOMBOHEDRAL AXES Origin at centre($\bar{3}m$)

Positions

Multiplicity, Wyckoff letter, Site symmetry			Coordinates			
12	i	1	(1) x,y,z	(2) z,x,y		
			(3) y,z,x	(4) $\bar{y},\bar{x},\bar{z}$		
			(5) $\bar{x},\bar{z},\bar{y}$	(6) $\bar{z},\bar{y},\bar{x}$		
			(7) $\bar{x},\bar{y},\bar{z}$	(8) $\bar{z},\bar{x},\bar{y}$		
			(9) $\bar{y},\bar{z},\bar{x}$	(10) y,x,z		
			(11) x,z,y	(12) z,y,x		
6	h	$.m$	x,x,z	z,x,x	x,z,x	$\bar{x},\bar{x},\bar{z}$
			$\bar{x},\bar{z},\bar{x}$	$\bar{z},\bar{x},\bar{x}$		
6	g	$.2$	$x,\bar{x},\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2},x,\bar{x}$	$\bar{x},\frac{1}{2},x$	$\bar{x},x,\frac{1}{2}$
			$\frac{1}{2},\bar{x},x$	$x,\frac{1}{2},\bar{x}$		
6	f	$.2$	$x,\bar{x},0$	$0,x,\bar{x}$	$\bar{x},0,x$	$\bar{x},x,0$
			$0,\bar{x},x$	$x,0,\bar{x}$		
3	e	$.2/m$	$0,\frac{1}{2},\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2},0,\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2},\frac{1}{2},0$	
3	d	$.2/m$	$\frac{1}{2},0,0$	$0,\frac{1}{2},0$	$0,0,\frac{1}{2}$	
2	c	$3m$	x,x,x	$\bar{x},\bar{x},\bar{x}$		
1	b	$\bar{3}m$	$\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}$			
1	a	$\bar{3}m$	$0,0,0$			

$R\bar{3}c$ D^6_{3d} $\bar{3}m$ Trigonal

No. 167 $R\bar{3}2/c$

HEXAGONAL AXES Origin at centre ($\bar{3}$) at $\bar{3}$c

Positions

Multiplicity, Wyckoff letter, Site symmetry			Coordinates $(0,0,0)+$ $\left(\frac{2}{3},\frac{1}{3},\frac{1}{3}\right)+$ $\left(\frac{1}{3},\frac{2}{3},\frac{2}{3}\right)+$
36	*f*	1	(1) x,y,z (2) $\bar{y},x-y,z$ (3) $\bar{x}+y,\bar{x},z$ (4) $y,x,\bar{z}+\frac{1}{2}$ (5) $x-y,\bar{y},\bar{z}+\frac{1}{2}$ (6) $\bar{x},\bar{x}+y,\bar{z}+\frac{1}{2}$ (7) $\bar{x},\bar{y},\bar{z}$ (8) $y,\bar{x}+y,\bar{z}$ (9) $x-y,x,\bar{z}$ (10) $\bar{y},\bar{x},z+\frac{1}{2}$ (11) $\bar{x}+y,y,z+\frac{1}{2}$ (12) $x,x-y,z+\frac{1}{2}$
18	*e*	.2	$x,0,\frac{1}{4}$ $0,x,\frac{1}{4}$ $\bar{x},\bar{x},\frac{1}{4}$ $\bar{x},0,\frac{3}{4}$ $0,\bar{x},\frac{3}{4}$ $x,x,\frac{3}{4}$
18	*d*	$\bar{1}$	$\frac{1}{2},0,0$ $0,\frac{1}{2},0$ $\frac{1}{2},\frac{1}{2},0$ $0,\frac{1}{2},\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2},0,\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}$
12	*c*	3.	$0,0,z$ $0,0,\bar{z}+\frac{1}{2}$ $0,0,\bar{z}$ $0,0,z+\frac{1}{2}$
6	*b*	$\bar{3}$.	$0,0,0$ $0,0,\frac{1}{2}$
6	*a*	32	$0,0,\frac{1}{4}$ $0,0,\frac{3}{4}$

RHOMBOHEDRAL AXES Origin at centre($\bar{3}$) at $\bar{3}c$

Positions

Multiplicity, Wyckoff letter, Site symmetry			Coordinates
12	f	1	(1) x,y,z (2) z,x,y
			(3) y,z,x (4) $\bar{y}+\frac{1}{2},\bar{x}+\frac{1}{2},\bar{z}+\frac{1}{2}$
			(5) $\bar{x}+\frac{1}{2},z+\frac{1}{2},\bar{y}+\frac{1}{2}$
			(6) $\bar{z}+\frac{1}{2},\bar{y}+\frac{1}{2},\bar{x}+\frac{1}{2}$
			(7) $\bar{x},\bar{y},\bar{z}$ (8) $\bar{z},\bar{x},\bar{y}$
			(9) $\bar{y},\bar{z},\bar{x}$
			(10) $y+\frac{1}{2},x+\frac{1}{2},z+\frac{1}{2}$
			(11) $x+\frac{1}{2},z+\frac{1}{2},y+\frac{1}{2}$
			(12) $z+\frac{1}{2},y+\frac{1}{2},x+\frac{1}{2}$
6	e	.2	$x,\bar{x}+\frac{1}{2},\frac{1}{4}$ $\frac{1}{4},x,\bar{x}+\frac{1}{2}$ $\bar{x}+\frac{1}{2},\frac{1}{4},x$
			$\bar{x},x+\frac{1}{2},\frac{3}{4}$ $\frac{3}{4},\bar{x},x+\frac{1}{2}$ $x+\frac{1}{2},\frac{3}{4},\bar{x}$
6	d	$\bar{1}$	$\frac{1}{2},0,0$ $0,\frac{1}{2},0$ $0,0,\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2},0,\frac{1}{2}$
			$0,\frac{1}{2},\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2},\frac{1}{2},0$
4	c	3.	x,x,x $\bar{x}+\frac{1}{2},\bar{x}+\frac{1}{2},\bar{x}+\frac{1}{2}$ $\bar{x},\bar{x},\bar{x}$

$x+\frac{1}{2},x+\frac{1}{2},x+\frac{1}{2}$

2 b $\bar{3}$ 0,0,0 $\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}$

2 a 3 2 $\frac{1}{4},\frac{1}{4},\frac{1}{4}$ $\frac{1}{4},\frac{1}{4},\frac{1}{4}$

$F\bar{4}3m$ T_d^2 $\bar{4}3m$ Cubic

No. 216 $F\bar{4}3m$

Origin at $\bar{4}3m$

Positions

Multiplicity, Wyckoff letter Site symmetry

Coordinates

$(0,0,0)+$ $\left(0,\frac{1}{2},\frac{1}{2}\right)+$ $\left(\frac{1}{2},0,\frac{1}{2}\right)+$ $\left(\frac{1}{2},\frac{1}{2},0\right)+$

96 i 1

(1) x,y,z (2) $\bar{x},\bar{y},z$ (3) $\bar{x},y,\bar{z}$
(4) $x,\bar{y},\bar{z}$ (5) z,x,y (6) $z,\bar{x},\bar{y}$
(7) $\bar{z},\bar{x},y$ (8) $\bar{z},x,\bar{y}$ (9) y,z,x
(10) $\bar{y},z,\bar{x}$ (11) $y,\bar{z},\bar{x}$ (12) $\bar{y},\bar{z},x$
(13) y,x,z (14) $\bar{y},\bar{x},z$ (15) $y,\bar{x},\bar{z}$
(16) $\bar{y},x,\bar{z}$ (17) x,z,y (18) $\bar{x},z,\bar{y}$
(19) $\bar{x},\bar{z},y$ (20) $x,\bar{z},\bar{y}$ (21) z,y,x
(22) $z,\bar{y},\bar{x}$ (23) $\bar{z},y,\bar{x}$ (24) $\bar{z},\bar{y},x$

48 h $..m$

x,x,z $\bar{x},\bar{x},z$ $\bar{x},x,\bar{z}$ $x,\bar{x},\bar{z}$ z,x,x
$z,\bar{x},\bar{x}$ $\bar{z},\bar{x},x$ $\bar{z},x,\bar{x}$ x,z,x $\bar{x},z,\bar{x}$
$x,\bar{z},\bar{x}$ $\bar{x},\bar{z},x$

24 g $2.mm$

$x,\frac{1}{4},\frac{1}{4}$ $\bar{x},\frac{3}{4},\frac{1}{4}$ $\frac{1}{4},x,\frac{1}{4}$ $\frac{1}{4},\bar{x},\frac{3}{4}$
$\frac{1}{4},\frac{1}{4},x$ $\frac{3}{4},\frac{1}{4},\bar{x}$

24	*f*	$2.mm$	$x,0,0$	$\bar{x},0,0$	$0,x,0$	$0,\bar{x},0$	$0,0,x$	
			$0,0,\bar{x}$					
16	*e*	$.3m$	x,x,x	$\bar{x},\bar{x},x$	$\bar{x},x,\bar{x}$	$x,\bar{x},\bar{x}$		
4	*d*	$\bar{4}3m$	$\frac{3}{4},\frac{3}{4},\frac{3}{4}$					
4	*c*	$\bar{4}3m$	$\frac{1}{4},\frac{1}{4},\frac{1}{4}$					
4	*b*	$\bar{4}3m$	$\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}$					
4	*a*	$\bar{4}3m$	$0,0,0$					

$Pm\bar{3}m$ O_h^1 $m\bar{3}m$ Cubic

No. 221 $P4/m\bar{3}2/m$

Origin at centre($m\bar{3}m$)

Positions

Multiplicity, Wyckoff letter, Site Symmetry			Coordinates		
48	*n*	1	(1) x,y,z	(2) $\bar{x},\bar{y},z$	(3) $\bar{x},y,\bar{z}$
			(4) $x,\bar{y},\bar{z}$	(5) z,x,y	(6) $z,\bar{x},\bar{y}$
			(7) $\bar{z},\bar{x},y$	(8) $\bar{z},x,\bar{y}$	(9) y,z,x
			(10) $\bar{y},z,\bar{x}$	(11) $y,\bar{z},\bar{x}$	(12) $\bar{y},\bar{z},x$
			(13) y,x,z	(14) $\bar{y},\bar{x},\bar{z}$	(15) $y,\bar{x},z$
			(16) $\bar{y},x,z$	(17) $x,z,\bar{y}$	(18) $\bar{x},z,y$
			(19) $\bar{x},\bar{z},\bar{y}$	(20) $x,\bar{z},y$	(21) $z,y,\bar{x}$
			(22) $z,\bar{y},x$	(23) $\bar{z},y,x$	(24) $\bar{z},\bar{y},\bar{x}$
			(25) $\bar{x},\bar{y},\bar{z}$	(26) $x,y,\bar{z}$	(27) $x,\bar{y},z$
			(28) $\bar{x},y,z$	(29) $\bar{z},\bar{x},\bar{y}$	(30) $\bar{z},x,y$
			(31) $z,x,\bar{y}$	(32) $z,\bar{x},y$	(33) $\bar{y},\bar{z},\bar{x}$
			(34) $y,\bar{z},x$	(35) $\bar{y},z,x$	(36) $y,z,\bar{x}$

			(37) $\bar{y},\bar{x},z$	(38) y,x,z	(39) $\bar{y},x,\bar{z}$		
			(40) $y,\bar{x},\bar{z}$	(41) $\bar{x},\bar{z},y$	(42) $x,\bar{z},\bar{y}$		
			(43) x,z,y	(44) $\bar{x},z,\bar{y}$	(45) $\bar{z},\bar{y},x$		
			(46) $\bar{z},y,\bar{x}$	(47) $z,\bar{y},\bar{x}$	(48) z,y,x		
24	m	$..m$	x,x,z	$\bar{x},\bar{x},z$	$\bar{x},x,\bar{z}$	$x,\bar{x},\bar{z}$	z,x,x
			$z,\bar{x},\bar{x}$	$\bar{z},\bar{x},x$	$\bar{z},x,\bar{x}$	x,z,x	$\bar{x},z,\bar{x}$
			$x,\bar{z},\bar{x}$	$\bar{x},\bar{z},x$	$x,x,\bar{z}$	$\bar{x},\bar{x},\bar{z}$	$x,\bar{x},z$
			$\bar{x},x,z$	$x,z,\bar{x}$	$\bar{x},z,x$	$\bar{x},\bar{z},\bar{x}$	$x,\bar{z},x$
			$z,x,\bar{x}$	$z,\bar{x},x$	$\bar{z},x,x$	$y,\bar{x},\bar{x}$	
24	l	$m..$	$\frac{1}{2},y,z$	$\frac{1}{2},\bar{y},z$	$\frac{1}{2},y,\bar{z}$	$\frac{1}{2},\bar{y},\bar{z}$	
			$z,\frac{1}{2},y$	$z,\frac{1}{2},\bar{y}$	$\bar{z},\frac{1}{2},y$	$\bar{z},\frac{1}{2},\bar{y}$	
			$y,z,\frac{1}{2}$	$\bar{y},z,\frac{1}{2}$	$y,\bar{z},\frac{1}{2}$	$\bar{y},\bar{z},\frac{1}{2}$	
			$y,\frac{1}{2},\bar{z}$	$\bar{y},\frac{1}{2},\bar{z}$	$y,\frac{1}{2},z$	$\bar{y},\frac{1}{2},z$	
			$\frac{1}{2},z,\bar{y}$	$\frac{1}{2},z,y$	$\frac{1}{2},\bar{z},\bar{y}$	$\frac{1}{2},\bar{z},y$	
			$z,y,\frac{1}{2}$	$z,\bar{y},\frac{1}{2}$	$\bar{z},y,\frac{1}{2}$	$\bar{z},\bar{y},\frac{1}{2}$	
24	k	$m..$	$0,y,z$	$0,\bar{y},z$	$0,y,\bar{z}$	$0,\bar{y},\bar{z}$	$z,0,y$
			$z,0,\bar{y}$	$\bar{z},0,y$	$\bar{z},0,\bar{y}$	$y,z,0$	$\bar{y},z,0$
			$y,\bar{z},0$	$\bar{y},\bar{z},0$	$y,0,\bar{z}$	$\bar{y},0,\bar{z}$	$y,0,z$
			$\bar{y},0,z$	$0,z,\bar{y}$	$0,z,y$	$0,\bar{z},\bar{y}$	$0,\bar{z},y$
			$z,y,0$	$z,\bar{y},0$	$\bar{z},y,0$	$\bar{z},\bar{y},0$	
12	j	$m.m2$	$\frac{1}{2},y,y$	$\frac{1}{2},\bar{y},y$	$\frac{1}{2},y,\bar{y}$	$\frac{1}{2},\bar{y},\bar{y}$	
			$y,\frac{1}{2},y$	$y,\frac{1}{2},\bar{y}$	$\bar{y},\frac{1}{2},y$	$\bar{y},\frac{1}{2},\bar{y}$	

			$y,y,\frac{1}{2}$	$\bar{y},y,\frac{1}{2}$	$y,\bar{y},\frac{1}{2}$	$\bar{y},\bar{y},\frac{1}{2}$	
12	*i*	$m.m2$	$0,y,y$	$0,\bar{y},y$	$0,y,\bar{y}$	$0,\bar{y},\bar{y}$	$y,0,y$
			$y,0,\bar{y}$	$\bar{y},0,y$	$\bar{y},0,\bar{y}$	$y,y,0$	$\bar{y},y,0$
			$y,\bar{y},0$	$\bar{y},\bar{y},0$			
12	*h*	$mm2..$	$x,\frac{1}{2},0$	$\bar{x},\frac{1}{2},0$	$0,x,\frac{1}{2}$	$0,\bar{x},\frac{1}{2}$	
			$\frac{1}{2},0,x$	$\frac{1}{2},0,\bar{x}$	$\frac{1}{2},x,0$	$\frac{1}{2},\bar{x},0$	
			$x,0,\frac{1}{2}$	$\bar{x},0,\frac{1}{2}$	$0,\frac{1}{2},\bar{x}$	$0,\frac{1}{2},x$	
8	*g*	$.3m$	x,x,x	$\bar{x},\bar{x},x$	$\bar{x},x,\bar{x}$	$x,\bar{x},\bar{x}$	
			$x,x,\bar{x}$	$\bar{x},\bar{x},\bar{x}$	$x,\bar{x},x$	$\bar{x},x,x$	
6	*f*	$4m\ m$	$x,\frac{1}{2},\frac{1}{2}$	$\bar{x},\frac{1}{2},\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2},x,\frac{1}{2}$		
			$\frac{1}{2},\bar{x},\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2},\frac{1}{2},x$	$\frac{1}{2},\frac{1}{2},\bar{x}$		
6	*e*	$4m.m$	$x,0,0$	$\bar{x},0,0$	$0,x,0$	$0,\bar{x},0$	
			$0,0,x$	$0,0,\bar{x}$			
3	*d*	$4/mm.m$	$\frac{1}{2},0,0$	$0,\frac{1}{2},0$	$0,0,\frac{1}{2}$		
3	*c*	$4/mm.m$	$0,\frac{1}{2},\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2},0,\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2},\frac{1}{2},0$		
1	*b*	$m\bar{3}m$	$\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}$				
1	*a*	$m\bar{3}m$	$0,0,0$				

$Fm\bar{3}m$ O_h^5 $m\bar{3}m$ Cubic

No. 225 $F4/m\bar{3}2/m$

Origin at centre($m\bar{3}m$)

Positions

Multiplicity, Wyckoff letter, Site symmetry — Coordinates

$(0,0,0)+$ $\left(0,\frac{1}{2},\frac{1}{2}\right)+$ $\left(\frac{1}{2},0,\frac{1}{2}\right)+$ $\left(\frac{1}{2},\frac{1}{2},0\right)+$

192	l	1	(1) x,y,z	(2) $\bar{x},\bar{y},z$	(3) $\bar{x},y,\bar{z}$		
			(4) $x,\bar{y},\bar{z}$	(5) z,x,y	(6) $z,\bar{x},\bar{y}$		
			(7) $\bar{z},\bar{x},y$	(8) $\bar{z},x,\bar{y}$	(9) y,z,x		
			(10) $\bar{y},z,\bar{x}$	(11) $y,\bar{z},\bar{x}$	(12) $\bar{y},\bar{z},x$		
			(13) $y,x,\bar{z}$	(14) $\bar{y},\bar{x},\bar{z}$	(15) $y,\bar{x},z$		
			(16) $\bar{y},x,z$	(17) $x,z,\bar{y}$	(18) $\bar{x},z,y$		
			(19) $\bar{x},\bar{z},\bar{y}$	(20) $x,\bar{z},y$	(21) $z,y,\bar{x}$		
			(22) $z,\bar{y},x$	(23) $\bar{z},y,x$	(24) $\bar{z},\bar{y},\bar{x}$		
			(25) $\bar{x},\bar{y},\bar{z}$	(26) $x,y,\bar{z}$	(27) $x,\bar{y},z$		
			(28) $\bar{x},y,z$	(29) $\bar{z},\bar{x},\bar{y}$	(30) $\bar{z},x,y$		
			(31) $z,x,\bar{y}$	(32) $z,\bar{x},y$	(33) $\bar{y},\bar{z},\bar{x}$		
			(34) $y,\bar{z},x$	(35) $\bar{y},z,x$	(36) $y,z,\bar{x}$		
			(37) $\bar{y},\bar{x},z$	(38) y,x,z	(39) $\bar{y},x,\bar{z}$		
			(40) $y,\bar{x},\bar{z}$	(41) $\bar{x},\bar{z},y$	(42) $x,\bar{z},\bar{y}$		
			(43) x,z,y	(44) $\bar{x},z,\bar{y}$	(45) $\bar{z},\bar{y},x$		
			(46) $\bar{z},y,\bar{x}$	(47) $z,\bar{y},\bar{x}$	(48) z,y,x		
96	k	$..m$	x,x,z	$\bar{x},\bar{x},z$	$\bar{x},x,\bar{z}$	$x,\bar{x},\bar{z}$	z,x,x
			$z,\bar{x},\bar{x}$	$\bar{z},\bar{x},x$	$\bar{z},x,\bar{x}$	x,z,x	$\bar{x},z,\bar{x}$
			$x,\bar{z},\bar{x}$	$\bar{x},\bar{z},x$	$x,x,\bar{z}$	$\bar{x},\bar{x},\bar{z}$	$x,\bar{x},z$
			$\bar{x},x,z$	$x,z,\bar{x}$	$\bar{x},z,x$	$\bar{x},\bar{z},\bar{x}$	$x,\bar{z},x$

			$z,x,\bar{x}$	$z,\bar{x},x$	$\bar{z},x,x$	$\bar{z},\bar{x},\bar{x}$	
96	j	$m..$	$0,y,z$	$0,\bar{y},z$	$0,y,\bar{z}$	$0,\bar{y},\bar{z}$	$z,0,y$
			$z,0,\bar{y}$	$\bar{z},0,y$	$\bar{z},0,\bar{y}$	$y,z,0$	$\bar{y},z,0$
			$y,\bar{z},0$	$\bar{y},\bar{z},0$	$y,0,\bar{z}$	$\bar{y},0,\bar{z}$	$y,0,z$
			$\bar{y},0,z$	$0,z,\bar{y}$	$0,z,y$	$0,\bar{z},\bar{y}$	$0,\bar{z},y$
			$z,y,0$	$z,\bar{y},0$	$\bar{z},y,0$	$\bar{z},\bar{y},0$	
48	i	$m.m2$	$\frac{1}{2},y,y$	$\frac{1}{2},\bar{y},y$	$\frac{1}{2},y,\bar{y}$	$\frac{1}{2},\bar{y},\bar{y}$	
			$y,\frac{1}{2},y$	$y,\frac{1}{2},\bar{y}$	$\bar{y},\frac{1}{2},y$	$\bar{y},\frac{1}{2},\bar{y}$	
			$y,y,\frac{1}{2}$	$\bar{y},y,\frac{1}{2}$	$y,\bar{y},\frac{1}{2}$	$\bar{y},\bar{y},\frac{1}{2}$	
48	h	$m.m2$	$0,y,y$	$0,\bar{y},y$	$0,y,\bar{y}$	$0,\bar{y},\bar{y}$	$y,0,y$
			$y,0,\bar{y}$	$\bar{y},0,y$	$\bar{y},0,\bar{y}$	$y,y,0$	$\bar{y},y,0$
			$y,\bar{y},0$	$\bar{y},\bar{y},0$			
48	g	$2.mm$	$x,\frac{1}{4},\frac{1}{4}$	$\bar{x},\frac{3}{4},\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4},x,\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4},\bar{x},\frac{3}{4}$	
			$\frac{1}{4},\frac{1}{4},x$	$\frac{3}{4},\frac{1}{4},\bar{x}$	$\frac{1}{4},x,\frac{3}{4}$	$\frac{3}{4},\bar{x},\frac{3}{4}$	
			$x,\frac{1}{4},\frac{3}{4}$	$\bar{x},\frac{1}{4},\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4},\frac{1}{4},\bar{x}$	$\frac{1}{4},\frac{3}{4},x$	
32	f	$.3m$	x,x,x	$\bar{x},\bar{x},x$	$\bar{x},x,\bar{x}$	$x,\bar{x},\bar{x}$	
			$x,x,\bar{x}$	$\bar{x},\bar{x},\bar{x}$	$x,\bar{x},x$	$\bar{x},x,x$	
24	e	$4m.m$	$x,0,0$	$\bar{x},0,0$	$0,x,0$	$0,\bar{x},0$	
			$0,0,x$	$0,0,\bar{x}$			
24	d	$m.mm$	$0,\frac{1}{4},\frac{1}{4}$	$0,\frac{3}{4},\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4},0,\frac{1}{4}$		
			$\frac{1}{4},0,\frac{3}{4}$	$\frac{1}{4},\frac{1}{4},0$	$\frac{3}{4},\frac{1}{4},0$		

8	*c*	$\bar{4}3m$	$\frac{1}{4},\frac{1}{4},\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4},\frac{1}{4},\frac{3}{4}$
4	*b*	$m\bar{3}m$	$\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}$	
4	*a*	$m\bar{3}m$	0,0,0	

$Fd\bar{3}m$ O_h^7 $m\bar{3}m$ Cubic

No. 227 $F4_1/d\bar{3}2/m$

ORIGIN CHOICE 1 Origin at $\bar{4}3m$, at $-\frac{1}{8},-\frac{1}{8},-\frac{1}{8}$ from centre ($\bar{3}m$)

Positions

Multiplicity,
Wyckoff letter,
Site symmetry

Coordinates

$(0,0,0)+$ $\left(0,\frac{1}{2},\frac{1}{2}\right)+$ $\left(\frac{1}{2},0,\frac{1}{2}\right)+$ $\left(\frac{1}{2},\frac{1}{2},0\right)+$

192 *i* 1

(1) x,y,z (2) $\bar{x},\bar{y}+\frac{1}{2},z+\frac{1}{2}$

(3) $\bar{x}+\frac{1}{2},y+\frac{1}{2},\bar{z}$ (4) $x+\frac{1}{2},\bar{y},\bar{z}+\frac{1}{2}$

(5) z,x,y (6) $z+\frac{1}{2},\bar{x},\bar{y}+\frac{1}{2}$

(7) $\bar{z},\bar{x}+\frac{1}{2},y+\frac{1}{2}$ (8) $\bar{z}+\frac{1}{2},x+\frac{1}{2},\bar{y}$

(9) y,z,x (10) $\bar{y}+\frac{1}{2},z+\frac{1}{2},\bar{x}$

(11) $y+\frac{1}{2},\bar{z},\bar{x}+\frac{1}{2}$ (12) $\bar{y},\bar{z}+\frac{1}{2},x+\frac{1}{2}$

(13) $y+\frac{3}{4},x+\frac{1}{4},\bar{z}+\frac{3}{4}$

(14) $\bar{y}+\frac{1}{4},\bar{x}+\frac{1}{4},\bar{z}+\frac{1}{4}$

(15) $y+\frac{1}{4},\bar{x}+\frac{3}{4},z+\frac{3}{4}$

(16) $\bar{y}+\frac{3}{4},x+\frac{3}{4},z+\frac{1}{4}$

(17) $x+\frac{3}{4},z+\frac{1}{4},\bar{y}+\frac{3}{4}$

(18) $\bar{x}+\frac{3}{4},z+\frac{3}{4},y+\frac{1}{4}$

(19) $\bar{x}+\frac{1}{4},\bar{z}+\frac{1}{4},\bar{y}+\frac{1}{4}$

(20) $x+\frac{1}{4},\bar{z}+\frac{3}{4},y+\frac{3}{4}$

(21) $z+\frac{3}{4},y+\frac{1}{4},\bar{x}+\frac{3}{4}$

(22) $z+\frac{1}{4},\bar{y}+\frac{3}{4},x+\frac{3}{4}$

(23) $\bar{z}+\frac{3}{4},y+\frac{3}{4},x+\frac{1}{4}$

(24) $\bar{z}+\frac{1}{4},\bar{y}+\frac{1}{4},\bar{x}+\frac{1}{4}$

(25) $\bar{x}+\frac{1}{4},\bar{y}+\frac{1}{4},\bar{z}+\frac{1}{4}$

(26) $x+\frac{1}{4},y+\frac{3}{4},\bar{z}+\frac{3}{4}$

(27) $x+\frac{3}{4},\bar{y}+\frac{3}{4},z+\frac{1}{4}$

(28) $\bar{x}+\frac{3}{4},y+\frac{1}{4},z+\frac{3}{4}$

(29) $\bar{z}+\frac{1}{4},\bar{x}+\frac{1}{4},\bar{y}+\frac{1}{4}$

(30) $\bar{z}+\frac{3}{4},x+\frac{1}{4},y+\frac{3}{4}$

(31) $z+\frac{1}{4},x+\frac{3}{4},\bar{y}+\frac{3}{4}$

(32) $z+\frac{3}{4},\bar{x}+\frac{3}{4},y+\frac{1}{4}$

(33) $\bar{y}+\frac{1}{4},z+\frac{1}{4},\bar{x}+\frac{1}{4}$

(34) $y+\frac{3}{4},\bar{z}+\frac{3}{4},x+\frac{1}{4}$

(35) $\bar{y}+\frac{3}{4},z+\frac{1}{4},x+\frac{3}{4}$

(36) $y+\frac{1}{4},z+\frac{3}{4},\bar{x}+\frac{3}{4}$

(37) $\bar{y}+\frac{1}{2},\bar{x},z+\frac{1}{2}$ (38) y,x,z

(39) $\bar{y},x+\frac{1}{2},\bar{z}+\frac{1}{2}$ (40) $y+\frac{1}{2},\bar{x}+\frac{1}{2},\bar{z}$

(41) $\bar{x}+\frac{1}{2},\bar{z},y+\frac{1}{2}$ (42) $x+\frac{1}{2},\bar{z}+\frac{1}{2},\bar{y}$

(43) x,z,y (44) $\bar{x},z+\frac{1}{2},\bar{y}+\frac{1}{2}$

(45) $\bar{z}+\frac{1}{2},\bar{y},x+\frac{1}{2}$ (46) $\bar{z},y+\frac{1}{2},\bar{x}+\frac{1}{2}$

(47) $z+\frac{1}{2},\bar{y}+\frac{1}{2},\bar{x}$ (48) z,y,x

96 h .. 2 $\frac{1}{8},y,\bar{y}+\frac{1}{4}$ $\frac{7}{8},\bar{y}+\frac{1}{2},\bar{y}+\frac{3}{4}$

			$\frac{3}{8},y+\frac{1}{2},y+\frac{3}{4}$	$\frac{5}{8},\bar{y},y+\frac{1}{4}$
			$\bar{y}+\frac{1}{4},\frac{1}{8},y$	$\bar{y}+\frac{3}{4},\frac{7}{8},\bar{y}+\frac{1}{2}$
			$y+\frac{3}{4},\frac{3}{8},y+\frac{1}{2}$	$y+\frac{1}{4},\frac{5}{8},\bar{y}$
			$y,\bar{y}+\frac{1}{4},\frac{1}{8}$	$\bar{y}+\frac{1}{2},\bar{y}+\frac{3}{4},\frac{7}{8}$
			$y+\frac{1}{2},y+\frac{3}{4},\frac{3}{8}$	$\bar{y},y+\frac{1}{4},\frac{5}{8}$
			$\frac{1}{8},\bar{y}+\frac{1}{4},y$	$\frac{3}{8},y+\frac{3}{4},y+\frac{1}{2}$
			$\frac{7}{8},\bar{y}+\frac{3}{4},\bar{y}+\frac{1}{2}$	$\frac{5}{8},y+\frac{1}{4},\bar{y}$
			$y,\frac{1}{8},\bar{y}+\frac{1}{4}$	$y+\frac{1}{2},\frac{3}{8},y+\frac{3}{4}$
			$\bar{y}+\frac{1}{2},\frac{7}{8},\bar{y}+\frac{3}{4}$	$\bar{y},\frac{5}{8},y+\frac{1}{4}$
			$\bar{y}+\frac{1}{4},y,\frac{1}{8}$	$y+\frac{3}{4},y+\frac{1}{2},\frac{3}{8}$
			$\bar{y}+\frac{3}{4},\bar{y}+\frac{1}{2},\frac{7}{8}$	$y+\frac{1}{4},\bar{y},\frac{5}{8}$
96	*g*	*..m*	x,x,z	$\bar{x},\bar{x}+\frac{1}{2},z+\frac{1}{2}$
			$\bar{x}+\frac{1}{2},x+\frac{1}{2},\bar{z}$	$x+\frac{1}{2},\bar{x},\bar{z}+\frac{1}{2}$
			z,x,x	$z+\frac{1}{2},\bar{x},\bar{x}+\frac{1}{2}$
			$\bar{z},\bar{x}+\frac{1}{2},x+\frac{1}{2}$	$\bar{z}+\frac{1}{2},x+\frac{1}{2},\bar{x}$

			x,z,x	$\bar{x}+\frac{1}{2},z+\frac{1}{2},\bar{x}$
			$x+\frac{1}{2},\bar{z},\bar{x}+\frac{1}{2}$	$\bar{x},\bar{z}+\frac{1}{2},x+\frac{1}{2}$
			$x+\frac{3}{4},x+\frac{1}{4},\bar{z}+\frac{3}{4}$	$\bar{x}+\frac{1}{4},\bar{x}+\frac{1}{4},\bar{z}+\frac{1}{4}$
			$x+\frac{1}{4},\bar{x}+\frac{3}{4},z+\frac{3}{4}$	$\bar{x}+\frac{3}{4},x+\frac{3}{4},z+\frac{1}{4}$
			$x+\frac{3}{4},z+\frac{1}{4},\bar{x}+\frac{3}{4}$	$\bar{x}+\frac{3}{4},z+\frac{3}{4},x+\frac{1}{4}$
			$\bar{x}+\frac{1}{4},\bar{z}+\frac{1}{4},\bar{x}+\frac{1}{4}$	$x+\frac{1}{4},\bar{z}+\frac{3}{4},x+\frac{3}{4}$
			$z+\frac{3}{4},x+\frac{1}{4},\bar{x}+\frac{3}{4}$	$z+\frac{1}{4},\bar{x}+\frac{3}{4},x+\frac{3}{4}$
			$\bar{z}+\frac{3}{4},x+\frac{3}{4},x+\frac{1}{4}$	$\bar{z}+\frac{1}{4},\bar{x}+\frac{1}{4},\bar{x}+\frac{1}{4}$

48	f	$2.mm$	$x,0,0$	$\bar{x},\frac{1}{2},\frac{1}{2}$	$0,x,0$
			$\frac{1}{2},\bar{x},\frac{1}{2}$	$0,0,x$	$\frac{1}{2},\frac{1}{2},\bar{x}$
			$\frac{3}{4},x+\frac{1}{4},\frac{3}{4}$	$\frac{1}{4},\bar{x}+\frac{1}{4},\frac{1}{4}$	$x+\frac{3}{4},\frac{1}{4},\frac{3}{4}$
			$\bar{x}+\frac{3}{4},\frac{3}{4},\frac{1}{4}$	$\frac{3}{4},\frac{1}{3},\bar{x}+\frac{3}{4}$	$\frac{1}{4},\frac{3}{4},x+\frac{1}{4}$

32	e	$.3m$	x,x,x	$\bar{x},\bar{x}+\frac{1}{2},x+\frac{1}{2}$
			$\bar{x}+\frac{1}{2},x+\frac{1}{2},\bar{x}$	$x+\frac{1}{2},\bar{x},\bar{x}+\frac{1}{2}$
			$x+\frac{3}{4},x+\frac{1}{4},\bar{x}+\frac{3}{4}$	$\bar{x}+\frac{1}{4},\bar{x}+\frac{1}{4},\bar{x}+\frac{1}{4}$

$x+\frac{1}{4},\bar{x}+\frac{3}{4},x+\frac{3}{4}$ $\bar{x}+\frac{3}{4},x+\frac{3}{4},x+\frac{1}{4}$

16	*d*	$.\bar{3}m$	$\frac{5}{8},\frac{5}{8},\frac{5}{8}$	$\frac{3}{8},\frac{7}{8},\frac{1}{8}$	$\frac{7}{8},\frac{1}{8},\frac{3}{8}$	$\frac{1}{8},\frac{3}{8},\frac{7}{8}$
16	*c*	$.\bar{3}m$	$\frac{1}{8},\frac{1}{8},\frac{1}{8}$	$\frac{7}{8},\frac{3}{8},\frac{5}{8}$	$\frac{3}{8},\frac{5}{8},\frac{7}{8}$	$\frac{5}{8},\frac{7}{8},\frac{3}{8}$
8	*b*	$\bar{4}3m$	$\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}$	$\frac{1}{4},\frac{3}{4},\frac{1}{4}$		
8	*a*	$\bar{4}3m$	0,0,0	$\frac{3}{4},\frac{1}{4},\frac{3}{4}$		

$Im\bar{3}m$ O_h^9 $m\bar{3}m$ Cubic

No. 229 $I4/m\bar{3}2/m$

Origin at centre ($m\bar{3}m$)

Positions

Multiplicity, Wyckoff letter, Site symmetry — Coordinates

(0,0,0)+ $\left(\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}\right)+$

96 *l* 1

(1) x,y,z	(2) $\bar{x},\bar{y},z$	(3) $\bar{x},y,\bar{z}$
(4) $x,\bar{y},\bar{z}$	(5) z,x,y	(6) $z,\bar{x},\bar{y}$
(7) $\bar{z},\bar{x},y$	(8) $\bar{z},x,\bar{y}$	(9) y,z,x
(10) $\bar{y},z,\bar{x}$	(11) $y,\bar{z},\bar{x}$	(12) $\bar{y},\bar{z},x$
(13) $y,x,\bar{z}$	(14) $\bar{y},\bar{x},\bar{z}$	(15) $y,\bar{x},z$
(16) $\bar{y},x,z$	(17) $x,z,\bar{y}$	(18) $\bar{x},z,y$
(19) $\bar{x},\bar{z},\bar{y}$	(20) $x,\bar{z},y$	(21) $z,y,\bar{x}$
(22) $z,\bar{y},x$	(23) $\bar{z},y,x$	(24) $\bar{z},\bar{y},\bar{x}$
(25) $\bar{x},\bar{y},\bar{z}$	(26) $x,y,\bar{z}$	(27) $x,\bar{y},z$
(28) $\bar{x},y,z$	(29) $\bar{z},\bar{x},\bar{y}$	(30) $\bar{z},x,y$
(31) $z,x,\bar{y}$	(32) $z,\bar{x},y$	(33) $\bar{y},\bar{z},\bar{x}$
(34) $y,\bar{z},x$	(35) $\bar{y},z,x$	(36) $y,z,\bar{x}$
(37) $\bar{y},\bar{x},z$	(38) y,x,z	(39) $\bar{y},x,z$

			(40) $y,\bar{x},\bar{z}$	(41) $\bar{x},\bar{z},y$	(42) $x,\bar{z},\bar{y}$		
			(43) x,z,y	(44) $\bar{x},z,\bar{y}$	(45) $\bar{z},\bar{y},x$		
			(46) $\bar{z},y,\bar{x}$	(47) $z,\bar{y},\bar{x}$	(48) z,y,x		
48	k	$..m$	x,x,z	$\bar{x},\bar{x},z$	$\bar{x},x,\bar{z}$	$x,\bar{x},\bar{z}$	z,x,x
			$z,\bar{x},\bar{x}$	$\bar{z},\bar{x},x$	$\bar{z},x,\bar{x}$	x,z,x	$\bar{x},z,\bar{x}$
			$x,\bar{z},\bar{x}$	$\bar{x},\bar{z},x$	$x,x,\bar{z}$	$\bar{x},\bar{x},\bar{z}$	$x,\bar{x},z$
			$\bar{x},x,z$	$x,z,\bar{x}$	$\bar{x},z,x$	$\bar{x},\bar{z},\bar{x}$	$x,\bar{z},x$
			$z,x,\bar{x}$	$z,\bar{x},x$	$\bar{z},x,x$	$\bar{z},\bar{x},\bar{x}$	
48	j	$m..$	$0,y,z$	$0,\bar{y},z$	$0,y,\bar{z}$	$0,\bar{y},\bar{z}$	$z,0,y$
			$z,0,\bar{y}$	$\bar{z},0,y$	$\bar{z},0,\bar{y}$	$y,z,0$	$\bar{y},z,0$
			$y,\bar{z},0$	$\bar{y},\bar{z},0$	$y,0,\bar{z}$	$\bar{y},0,\bar{z}$	$y,0,z$
			$\bar{y},0,z$	$0,z,\bar{y}$	$0,z,y$	$0,\bar{z},\bar{y}$	$0,\bar{z},y$
			$z,y,0$	$z,\bar{y},0$	$\bar{z},y,0$	$\bar{z},\bar{y},0$	
48	i	$..2$	$\frac{1}{4},y,\bar{y}+\frac{1}{2}$	$\frac{3}{4},\bar{y},\bar{y}+\frac{1}{2}$	$\frac{3}{4},y,y+\frac{1}{2}$		
			$\frac{1}{4},\bar{y},y+\frac{1}{2}$	$\bar{y}+\frac{1}{2},\frac{1}{4},y$	$\bar{y}+\frac{1}{2},\frac{3}{4},\bar{y}$		
			$y+\frac{1}{2},\frac{3}{4},y$	$y+\frac{1}{2},\frac{1}{4},\bar{y}$	$y,\bar{y}+\frac{1}{2},\frac{1}{4}$		
			$\bar{y},y+\frac{1}{2},\frac{3}{4}$	$y,y+\frac{1}{2},\frac{3}{4}$	$\bar{y},y+\frac{1}{2},\frac{1}{4}$		
			$\frac{3}{4},\bar{y},y+\frac{1}{2}$	$\frac{1}{4},y,y+\frac{1}{2}$	$\frac{1}{4},\bar{y},\bar{y}+\frac{1}{2}$		
			$\frac{3}{4},y,\bar{y}+\frac{1}{2}$	$y+\frac{1}{2},\frac{3}{4},\bar{y}$	$y+\frac{1}{2},\frac{1}{4},y$		
			$\bar{y}+\frac{1}{2},\frac{1}{4},\bar{y}$	$\bar{y}+\frac{1}{2},\frac{3}{4},y$	$\bar{y},y+\frac{1}{2},\frac{3}{4}$		
			$y,y+\frac{1}{2},\frac{1}{4}$	$\bar{y},\bar{y}+\frac{1}{2},\frac{1}{4}$	$y,\bar{y}+\frac{1}{2},\frac{3}{4}$		
24	h	$m.m2$	$0,y,y$	$0,\bar{y},y$	$0,y,\bar{y}$	$0,\bar{y},\bar{y}$	$y,0,y$

			$y,0,\bar{y}$	$\bar{y},0,y$	$\bar{y},0,\bar{y}$	$y,y,0$	$\bar{y},y,0$
			$y,\bar{y},0$	$\bar{y},\bar{y},0$			
24	g	$mm2..$	$x,0,\frac{1}{2}$	$\bar{x},0,\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2},x,0$	$\frac{1}{2},\bar{x},0$	
			$0,\frac{1}{2},x$	$0,\frac{1}{2},\bar{x}$	$0,x,\frac{1}{2}$	$0,\bar{x},\frac{1}{2}$	
			$x,\frac{1}{2},0$	$\bar{x},\frac{1}{2},0$	$\frac{1}{2},0,\bar{x}$	$\frac{1}{2},0,x$	
16	f	$3m$	x,x,x	$\bar{x},\bar{x},x$	$\bar{x},x,\bar{x}$	$x,\bar{x},\bar{x}$	
			$x,x,\bar{x}$	$\bar{x},\bar{x},\bar{x}$	$x,\bar{x},x$	$\bar{x},x,x$	
12	e	$4m.m$	$x,0,0$	$\bar{x},0,0$	$0,x,0$	$0,\bar{x},0$	
			$0,0,x$	$0,0,\bar{x}$			
12	d	$\bar{4}m.2$	$\frac{1}{4},0,\frac{1}{2}$	$\frac{3}{4},0,\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2},\frac{1}{4},0$		
			$\frac{1}{2},\frac{3}{4},0$	$0,\frac{1}{2},\frac{1}{4}$	$0,\frac{1}{2},\frac{3}{4}$		
8	c	$.\bar{3}m$	$\frac{1}{4},\frac{1}{4},\frac{1}{4}$	$\frac{3}{4},\frac{3}{4},\frac{1}{4}$	$\frac{3}{4},\frac{1}{4},\frac{3}{4}$	$\frac{1}{4},\frac{3}{4},\frac{3}{4}$	
6	b	$4/mm.m$	$0,\frac{1}{2},\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2},0,\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2},\frac{1}{2},0$		
2	a	$m\bar{3}m$	$0,0,0$				

附录 J　11对对形空间群

这里，用国际符号和熊夫利符号列出了11对左右对形的空间群（当然。这些空间群都不可能含有镜面）。

$P3_1$	$P3_2$	C_3^2	C_3^3
$P4_1$	$P4_3$	C_4^2	C_4^4
$P6_1$	$P6_6$	C_6^2	C_6^3
$P6_2$	$P6_4$	C_6^4	C_6^5
$P3_112$	$P3_212$	D_3^3	D_3^5
$P3_121$	$P3_221$	D_3^4	D_3^6
$P4_122$	$P4_322$	D_4^3	D_4^7
$P4_12_12$	$P4_32_12$	D_4^4	D_4^3
$P6_122$	$P6_522$	D_6^2	D_6^3
$P6_422$	$P6_222$	D_6^5	D
$P4_332$	$P4_132$	O^6	O^7

附录 K　31 种晶体学带群

p1		pmm2		p112/b	
p221		pmmm		pbmm	
p121		p2/m11		pmmb	
p112		p12/m1		pbmb	
p222		p112/m		p2mb	
p$\overline{1}$		p12,1	D G H E F b	pbm2	
pm11	m	p22,2		pb2b	
p1m1	m m m	p12/m1	m m	pm2,b	
p11m	m	pb11	P S T Q R	pb2,m	
p2mm		p11b			
pm2m		p2/b11			

c → b, ↓ a

附录L 单质的晶体结构

H[1] 4K hcp 3.75 6.12																	He[4] 2K hcp 3.57 5.83
bcc 3.491	Be hcp 2.27 3.59											B rhomb	C diamond 3.567	N 20K cubic 5.66 (N_2)	O complex (O_2)	F	Ne fcc 4.46
Na 5K bcc 4.225	Mg hcp 3.21 5.21	←晶体结构→ ←晶格参数 a(Å)→ ←晶格参数 c(Å)→										Al fcc 4.05	Si diamond 5.430	P complex	S complex	Cl complex (Cl_2)	Ar 4K fcc 5.31
K 5K bcc 5.225	Ca fcc 5.58	Sc hcp 3.31 5.27	Ti hcp 2.95 4.68	V bcc 3.03	Cr bcc 2.88	Mn cubic complex	Fe bcc 2.87	Co hcp 2.81 4.07	Ni fcc 3.52	Cu fcc 3.61	Zn hcp 2.66 4.95	Ga complex	Ge diamond 5.658	As rhomb	Se hex	Br complex (Br_2)	Kr 4K fcc 5.64
Rb 5K bcc 5.585	Sr fcc 6.08	Y hcp 3.65 5.73	Zr hcp 3.23 5.15	Nb bcc 3.30	Mo bcc 3.15	Tc hcp 2.74 4.40	Ru hcp 2.71 4.28	Rh fcc 3.80	Pd fcc 3.89	Ag fcc 4.09	Cd hcp 2.98 5.62	In tetr 3.25 4.95	Sn(α) diamond 6.49	Sb rhomb	Te hex chains	I complex (I_2)	Xe 4K fcc 6.13
Cs 5K bcc 6.045	Ba bcc 5.02	La hex 3.77 A AC	Hf hcp 3.19 5.05	Ta bcc 3.30	W bcc 3.16	Re hcp 2.76 4.46	Os hcp 2.74 4.32	Ir fcc 3.84	Pt fcc 3.92	Au fcc 4.08	Hg rhomb	Tl hcp 3.46 5.52	Pb fcc 4.95	Bi rhomb	Po sc 3.34	At —	Rn —
Fr —	Ra —	Ac fcc 5.31															

Ce fcc 5.16	Pr hex 3.67 ABAC	Nd hex 3.66	Pm —	Sm	Eu bcc 4.58	Gd hcp 3.63 5.78	Tb hcp 3.60 5.70	Dy hcp 3.59 5.65	Ho hcp 3.58 5.62	Er hcp 3.56 5.59	Tm hcp 3.54 5.56	Yb fcc 5.48	Lu hcp 3.50 5.55
Th fcc 5.08	Pa tetr 3.92 3.24	U	Np	Pu	Am 3.64 ABAC	Cm —	Bk —	Cf —	Es —	Fm —	Md —	No —	Lr —

此表的数据是在室温或标明温度下得到的。各种结构的代表符号是：sc(简单立方)；bcc(体心立方)；fcc(面心立方)；cubic(立方系)；hcp(六方密积)；diamond(金刚石)；tetr(四方晶系)；hex(六方晶系)；rhomb(正交晶系)；chains(链状结构)；complex(复杂结构)。

附录 M 75 种晶体学棒群

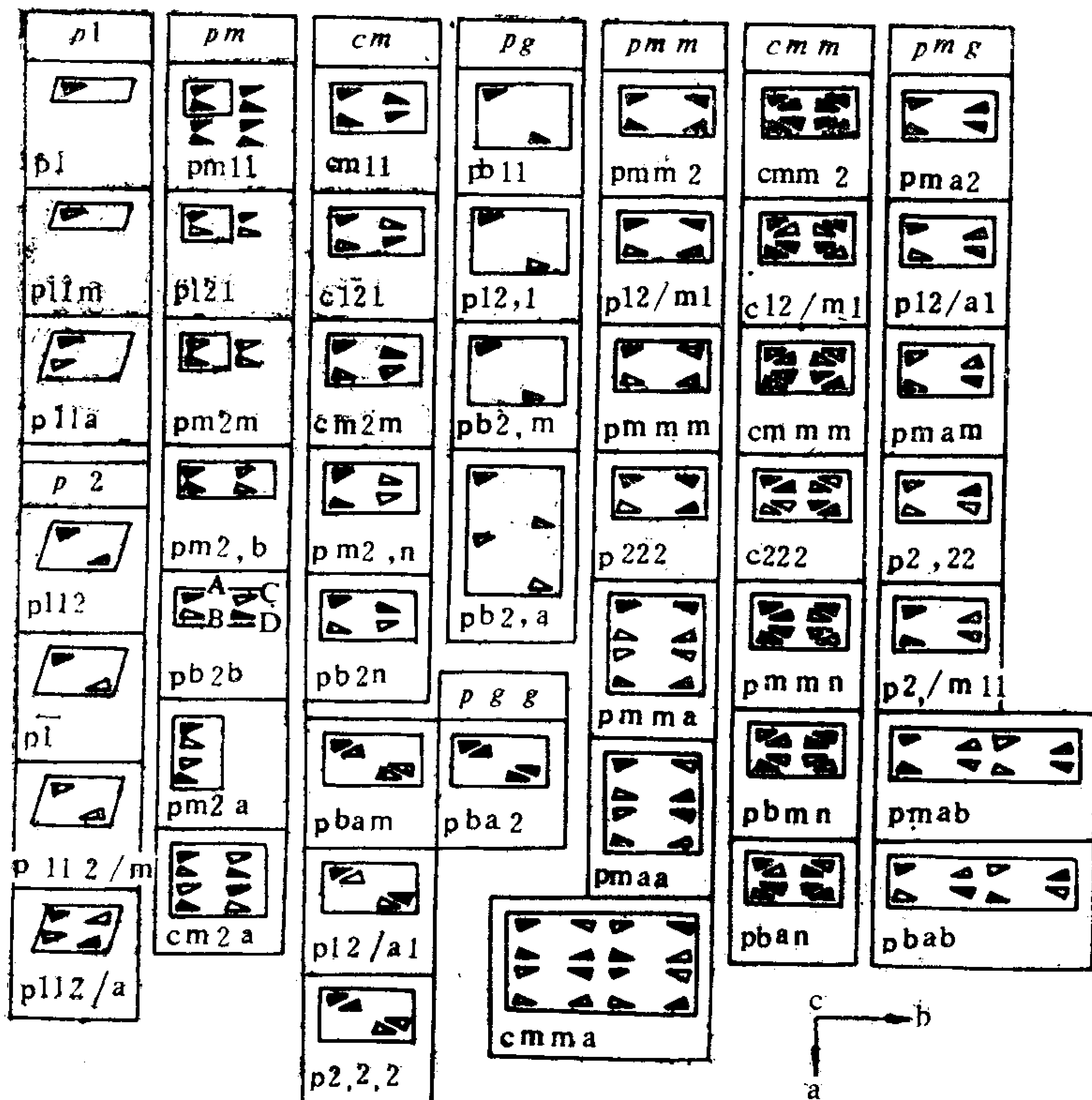
表中带星号的22种是在带群中也有的，并且取棒轴为第三特征方向。序号为23到75的，棒轴取为第一特征方向。括号联系的是互为对形的棒群。

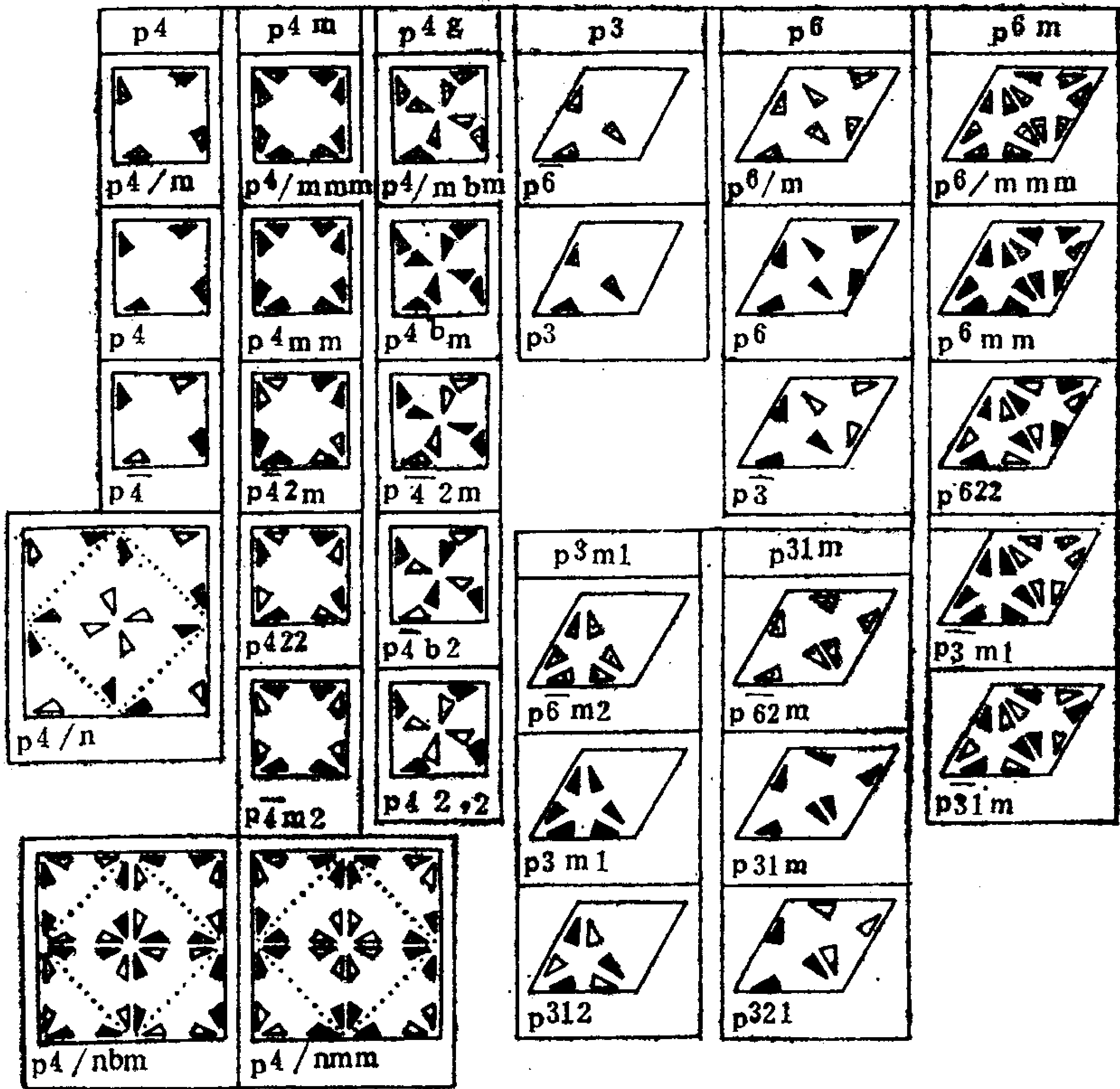
75 种晶体学棒群表

序号	棒群符号	序号	棒群符号	序号	棒群符号	序号	棒群符号
1*	$p1$	20*	$pccm$	39	$p4/mcc$	58	$p6_3$
2*	$p\bar{1}$	21*	$pcmm$	40	$p4_2/mmc$	59	$p\bar{6}$
3*	$p112$	22*	$pmmm$	41	$p4/mmm$	60	$p622$
4*	$p211$	23	$p4$	42	$p3$	61	$p6_122$
5*	$p112_1$	24	$p4_1$	43	$p3_1$	62	$p6_522$
6*	$p11m$	25	$p4_3$	44	$p3_2$	63	$p6_222$
7*	$pm11$	26	$p4_2$	45	$p\bar{3}$	64	$p6_422$
8*	$pc11$	27	$p\bar{4}$	46	$p32$	65	$p6_322$
9*	$p112/m$	28	$p422$	47	$p3_12$	66	$p\bar{6}2m$
10*	$p2/m11$	29	$p4_122$	48	$p3_22$	67	$p\bar{6}2c$
11*	$p112_1/m$	30	$p4_322$	49	$p3c$	68	$p6/m$
12*	$p2/c11$	31	$p4_222$	50	$p3m$	69	$p6_3/m$
13*	$p222$	32	$p\bar{4}2m$	51	$p\bar{3}c$	70	$p6cc$
14*	$p222_1$	33	$p\bar{4}2c$	52	$p\bar{3}m$	71	$p6_3mc$
15*	$pmm2$	34	$p4/m$	53	$p6$	72	$p6mm$
16*	$p2mm$	35	$p4_2/m$	54	$p6_1$	73	$p6/mcc$
17*	$pcc2$	36	$p4mm$	55	$p6_5$	74	$p6_3/mmc$
18*	$pmc2_1$	37	$p4cc$	56	$p6_2$	75	$p6/mmm$
19*	$p2cm$	38	$p4_2mc$	57	$p6_4$		

附录 N 80 种晶体学层群

80 种晶体学层群图示




p4
p4m
p4g
p3
p6
p6m
p4/m
p4/mmm
p4/mbm
p$\bar{6}$
p6/m
p6/mmm
p4
p4mm
p4bm
p3
p6
p6mm
p$\bar{4}$
p42m
p$\bar{4}$2m
p$\bar{3}$
p622
p4/n
p422
p$\bar{4}$b2
p3m1
p31m
p$\bar{3}$m1
p$\bar{6}$m2
p$\bar{6}$2m
p$\bar{4}$m2
p42₁2
p3m1
p31m
p$\bar{3}$1m
p312
p321
p4/nbm
p4/nmm

按晶系和点群分类列出的 80 种层群

斜方晶系	
1	$p1$
$\bar{1}$	$p\bar{1}$
112	$p112$
$11m$	$p11m$；$p11a$
$112/m$	$p112/m$；$p112/a$

四方晶系	
4	$p4$
$\bar{4}$	$p\bar{4}$
$4/m$	$p4/m$；$p4/n$
422	$p422$；$p42_12$
$4mm$	$p4mm$；$p4bm$
$\bar{4}2m$	$p\bar{4}2m$；$p\bar{4}2_1m$
	$p\bar{4}m2$；$p\bar{4}b2$
$4/mmm$	$p4/mmm$；$p4/nbm$
	$p4/mbm$；$p4/nmm$

长方晶系	
121	$p121$；$p121$；$c121$
$m11$	$pm11$；$pb11$；$cm11$
$12/m1$	$p12/m1$；$p2_1/m11$
	$c12/m1$；$p12/a1$
	$p12_1/a1$
222	$p222$；$p2_122$；
	$p2_12_12$；$c222$
$mm2$	$pmm2$；$pma2$；
	$pba2$；$cmm2$
$m2m$	$pm2m$；$pm2_1b$；
	$pb2_1m$；$pm2a$；
	$pm2_1n$；$pb2b$；$pb2_1a$；
	$pb2n$；$cm2m$；$cm2a$
mmm	$pmmm$；$pmma$；
	$pmam$；$pmmn$；
	$pbam$；$pmaa$；$pbmn$；
	$pmab$；$pbab$；$pban$；
	$cmmm$；$cmma$

六方晶系	
3	$p3$
$\bar{3}$	$p\bar{3}$
32	$p312$；$p321$
$3m$	$p3m1$；$p31m$
$\bar{3}m$	$p\bar{3}1m$；$p\bar{3}m1$
6	$p6$
$\bar{6}$	$p\bar{6}$
$6/m$	$p6/m$
622	$p622$
$6mm$	$p6mm$
$\bar{6}m2$	$p\bar{6}m2$；$p\bar{6}2m$
$6/mmm$	$p6/mmm$

附录 O　31 种二维二色点群

31 种二维二色点群图示

晶系	单色点群	灰色点群	黑白点群	
斜方	1	11		
	2	21	2′	
长方	*m*	*m* 1	*m*	
	2*mm*	2*mm* 1′	2′ *m*′ *m*	2′ *mm*
四方	4	41	4′	

31 种二维二色点群图示（续）

晶系	单色点群	灰色点群	黑白点群	
四方	$4mm$	$4mm1'$	$4m'm'$	$4'mm'$
六方	3	$31'$		
	$3m$	$3m1'$	$3m'$	
	6	$61'$	$6'$	
	$6mm$	$6mm1'$	$6m'm'$	$6'mm'$

附录 P 122 种三维二色点群

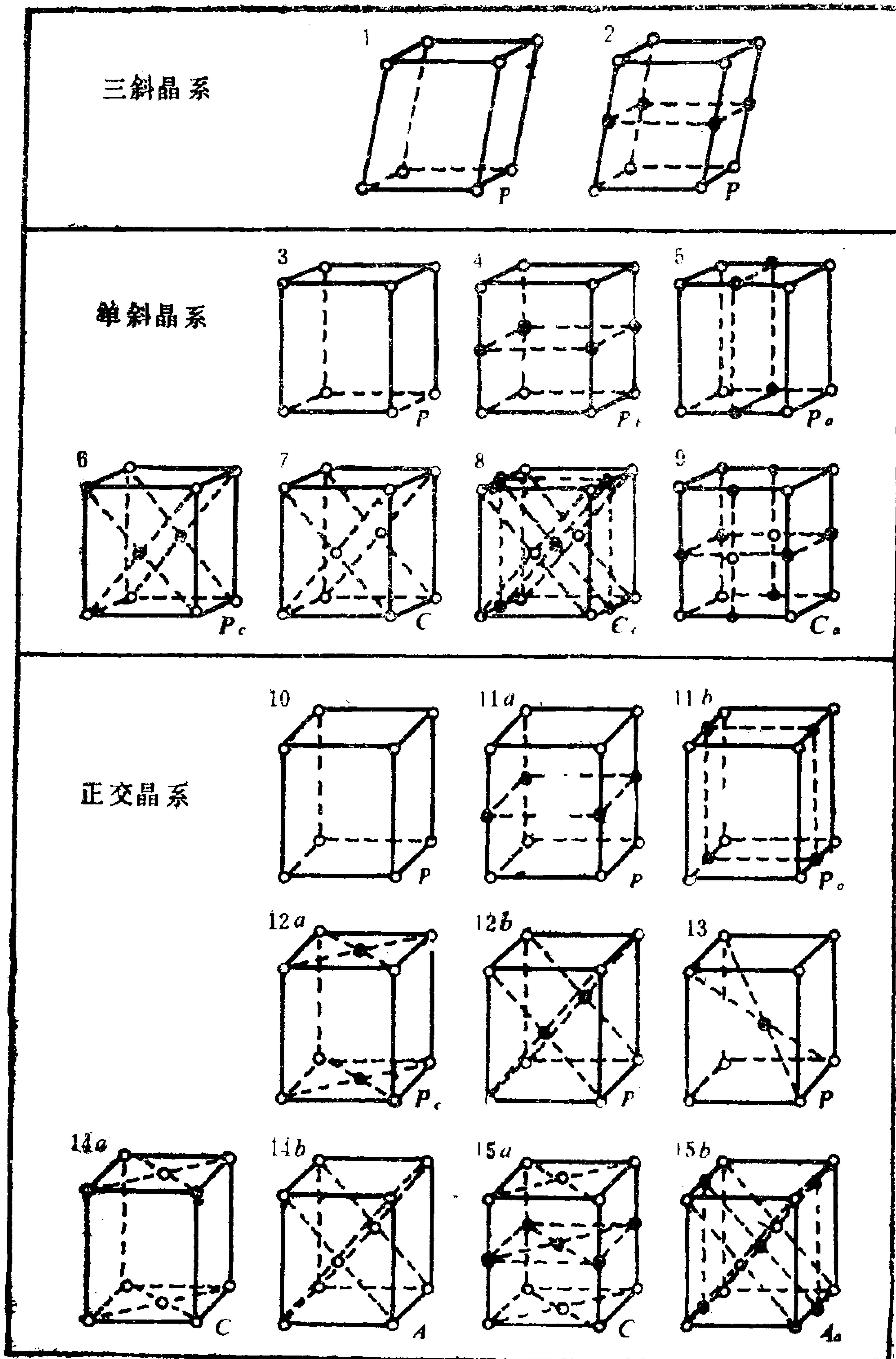
122 种三维二色点群表

晶系	单色点群	灰色点群	黑白点群
三斜	1	$11'$	
	$\bar{1}$	$\bar{1}1'$	$\bar{1}'$
单斜	2	$21'$	$2'$
	m	$m1'$	m'
	$2/m$	$2/m1'$	$2/m'$, $2'/m$, $2'/m'$
正交	222	$2221'$	$2'2'2$
	$mm2$	$mm21'$	$m'm'2$, $m'm2'$
	mmm	$mmm1'$	$m'm'm'$, mmm', $m'm'm$
四方	4	$41'$	$4'$
	$\bar{4}$	$\bar{4}1'$	$\bar{4}'$
	422	$4221'$	$42'2'$, $4'22'$
	$4/m$	$4/m1'$	$4/m'$, $4'/m'$, $4'/m$
	$4mm$	$4mm1'$	$4m'm'$, $4'mm'$
	$\bar{4}2m$	$\bar{4}2m1'$	$\bar{4}2'm'$, $\bar{4}'2m'$, $\bar{4}'m2'$
	$4/mmm$	$4/mmm1'$	$4/m'm'm'$, $4/m'mm$, $4'/mmm$, $4'/m'm'm$, $4/mm'm'$
三方	3	$31'$	
	32	$321'$	$32'$
	$3m$	$3m1'$	$3m'$
	$\bar{3}$	$\bar{3}1'$	$\bar{3}'$
	$\bar{3}m$	$\bar{3}m1'$	$\bar{3}m'$, $\bar{3}'m'$, $\bar{3}'m$

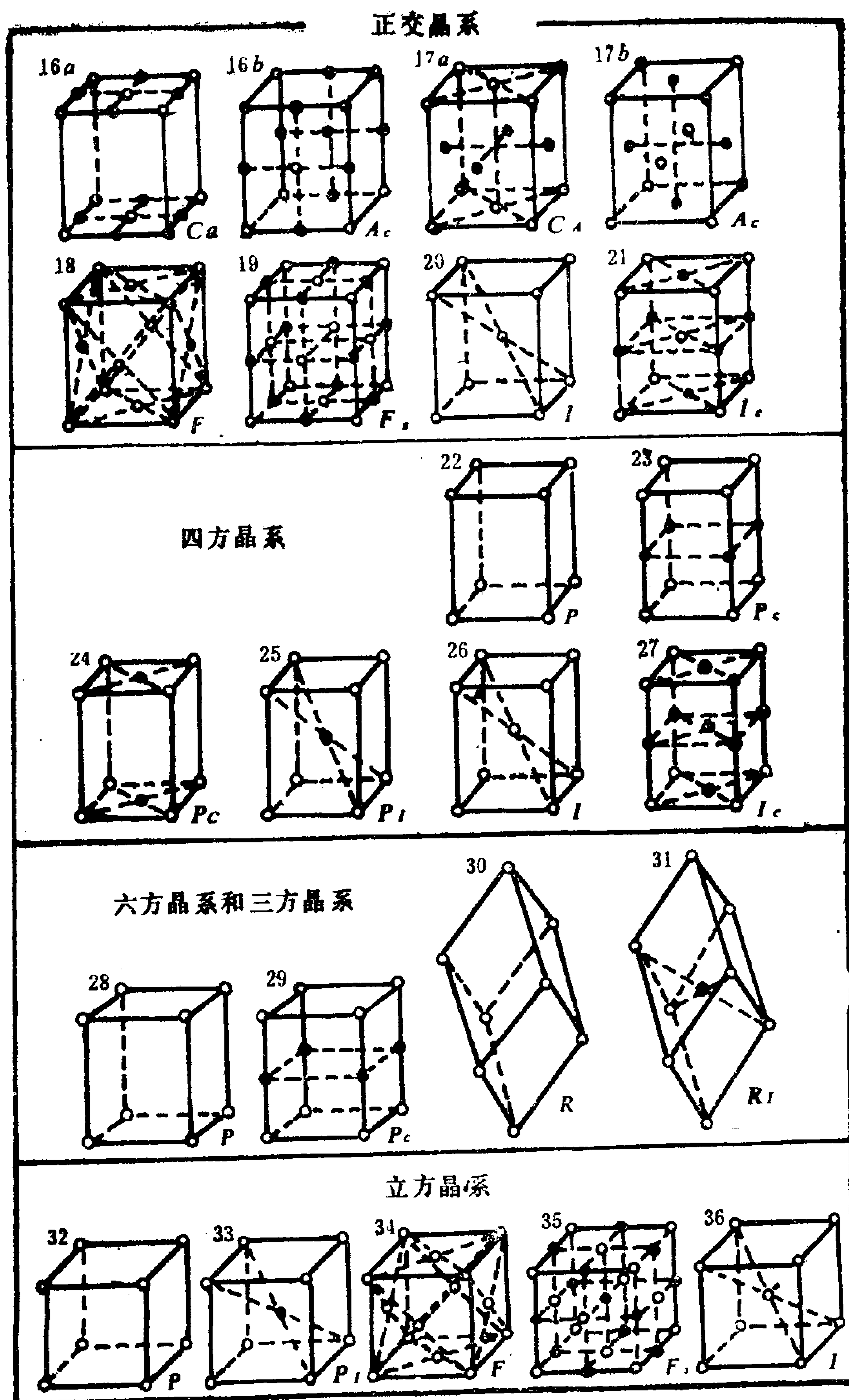
晶系	单色点群	灰色点群	黑　白　点　群
六方	6	$61'$	$6'$
	$\bar{6}$	$\bar{6}1'$	$\bar{6}'$
	$\bar{6}m2$	$\bar{6}m21'$	$\bar{6}m'2'$，$\bar{6}'m2'$，$\bar{6}'m'2$
	622	$6221'$	$62'2'$，$6'2'2$，
	$6/m$	$6/m1'$	$6/m'$，$6'/m'$，$6'/m$
	$6mm$	$6mm1'$	$6m'm'$，$6'm'm$
	$6/mmm$	$6/mmm1'$	$6/mmm'$，$6'/m'm'm$，$6/m'm'm'$，$6/m'mm$，$6/mm'm'$
	23	$231'$	
	$m3$	$m31'$	$m'3$
	$\bar{4}3m$	$\bar{4}3m1'$	$\bar{4}'3m'$
	432	$4321'$	$4'32'$
	$m3m$	$m3m1'$	$m'3m'$，$m'3m$，$m3m'$

附录 Q　36 种三维二色布喇菲点阵

三维二色布喇菲点阵图示



三维二色布喇菲点阵图示（续）



附录 R 1651 种三维二色空间群

三斜晶系

C_1

1)1. $P1$

2. $P1'$

3. P_s1

C_i

2)4. $P\bar{1}$

5. $P\bar{1}1'$

6. $P\bar{1}'$

7. $P_s\bar{1}$

单斜晶系

C_2

3)1. $P2$

2. $P21'$

3. $P2'$

4. P_a2

5. P_b2

6. P_C2

4)7. $P2_1$

8. $P2_11'$

9. $P2_1'$

10. P_a2_1

11. P_b2_1

12. P_C2_1

5)13. $C2$

14. $C21'$

15. $C2'$

16. C_C2

17. C_a2

C_s

6)18. Pm

19. $Pm1'$

20. Pm'

21. P_am

22. P_bm

23. P_Cm

7)24. Pc

25. $Pc1'$

26. Pc'

27. P_ac

28. P_cc

29. P_bc

30. P_Cc

31. P_Ac

32. Cm

33. $Cm1'$

34. Cm'

35. C_cm

36. C_am

9)37. Cc

38. $Cc1'$

39. Cc'

40. C_Cc

41. C_ac

C_{2h}

10)42. $P2/m$

43. $P2/m1'$

44. $P2'/m$

45. $P2/m'$

46. $P2'/m'$

47. P_a2/m

48. P_b2/m

49. P_C2/m

11)50. $P2_1/m$

51. $P2_1/m1'$

52. $P2_1'/m$

53. $P2_1/m'$

54. $P2_1'/m'$

55. P_a2_1/m

56. P_b2_1/m

57. P_C2_1/m

12)58. $C2/m$

59. $C2/m1'$

60. $C2'/m$

61. $C2/m'$

62. $C2'/m'$

63. C_c2/m

64. C_a2/m

13)65.$P2/c$
66.$P2/c1'$
67.$P2'/c$
68.$P2/c'$
69.$P2'/c'$
70.P_a2/c
71.P_b2/c
72.P_c2/c
73.P_A2/c
74.P_C2/c
14)75.$P2_1/c$
76.$P2_1/c1'$
77.$P2_1'/c$
78.$P2_1/c'$
79.$P2_1'/c'$
80.P_a2_1/c
81.P_b2_1/c
82.P_c2_1/c
83.P_A2_1/c
84.P_C2_1/c
15)85.$C2/c$
86.$C2/c1'$
87.$C2'/c$
88.$C2/c'$
89.$C2'/c'$
90.C_c2/c
91.C_a2/c

正交晶体

D_2

16)1.$P222$
2.$P2221'$
3.$P2'2'2$
4.P_a222
5.P_C222
6.P_I222
17)7.$P222_1$
8.$P222_11'$
9.$P2'2'2_1$
10.$P22'2_1'$
11.P_a222_1
12.P_c222_1
13.P_A222_1
14.P_C222_1
15.P_I222_1
18)16.$P2_12_12$
17.$P2_12_121'$
18.$P2_1'2_1'2$
19.$P2_12'2'$
20.$P_a2_12_12$
21.$P_c2_12_12$
22.$P_A2_12_12$
23.$P_C2_12_12$
24.$P_I2_12_12$
19)25.$P2_12_12_1$
26.$P2_12_12_11'$
27.$P2_1'2_1'2_1$
28.$P_a2_12_12_1$
29.$P_C2_12_12_1$
30.$P_I2_12_12_1$
20)31.$C222_1$
32.$C222_11'$
33.$C2'2'2_1$
34.$C22'2_1'$
35.C_c222_1
36.C_a222_1
37.C_A222_1
21)38.$C222$
39.$C2221'$
40.$C2'2'2$
41.$C22'2'$
42.C_c222
43.C_a222
44.C_A222
22)45.$F222$
46.$F2221'$
47.$F2'2'2$
48.F_s222
23)49.$I222$
50.$I2221'$
51.$I2'2'2$
52.I_c222
24)53.$I2_12_12_1$
54.$I2_12_12_11'$
55.$I2_1'2_1'2_1$
56.$I_c2_12_12_1$

C_{2v}

25)57.$Pmm2$

58. $Pmm21'$
59. $Pm'm2'$
60. $Pm'm'2$
61. $P_c mm2$
62. $P_a mm2$
63. $P_C mm2$
64. $P_A mm2$
65. $P_I mm2$
26)66. $Pmc2_1$
67. $Pmc2_1 1'$
68. $Pm'c2_1'$
69. $Pmc'2_1'$
70. $Pm'c'2_1$
71. $P_a mc2_1$
72. $P_b mc2_1$
73. $P_c mc2_1$
74. $P_A mc2_1$
75. $P_B mc2_1$
76. $P_C mc2_1$
77. $P_I mc2_1$
27)78. $Pcc2$
79. $Pcc21'$
80. $Pc'c2$
81. $Pc'c'2$
82. $P_c cc2$
83. $P_a cc2$
84. $P_C cc2$
85. $P_A cc2$
86. $P_I cc2$
28)87. $Pma2$
88. $Pma21'$
89. $Pm'a2'$
90. $Pma'2'$
91. $Pm'a'2$
92. $P_a ma2$
93. $P_b ma2$
94. $P_c ma2$
95. $P_A ma2$
96. $P_B ma2$
97. $P_C ma2$
98. $P_I ma2$
29)99. $Pca2_1$
100. $Pca2_1 1'$
101. $Pc'a2_1'$
102. $Pca'2_1'$
103. $Pc'a'2_1$
104. $P_a ca2_1$
105. $P_b ca2_1$
106. $P_c ca2_1$
107. $P_A ca2_1$
108. $P_B ca2_1$
109. $P_C ca2_1$
110. $P_I ca2_1$
30)111. $Pnc2$
112. $Pnc21'$
113. $Pn'c2'$
114. $Pnc'2'$
115. $Pn'c'2$
116. $P_a nc2$
117. $P_b nc2$
118. $P_c nc2$
119. $P_A nc2$
120. $P_B nc2$
121. $P_C nc2$
122. $P_I nc2$
31)123. $Pmn2_1$
124. $Pmn2_1 1'$
125. $Pm'n2_1'$
126. $Pmn'2_1'$
127. $Pm'n'2_1$
128. $P_a mn2_1$
129. $P_b mn2_1$
130. $P_c mn2_1$
131. $P_A mn2_1$
132. $P_B mn2_1$
133. $P_C mn2_1$
134. $P_I mn2_1$
32)135. $Pba2$
136. $Pba21'$
137. $Pb'a2'$
138. $Pb'a'2$
139. $P_c ba2$
140. $P_a ba2$
141. $P_C ba2$
142. $P_A ba2$
143. $P_I ba2$
33)144. $Pna2_1$

145. $Pna2_11'$
146. $Pn'a2_1'$
147. $Pna'2_1'$
148. $Pn'a'2_1$
149. P_ana2_1
150. P_bna2_1
151. P_cna2_1
152. P_Ana2_1
153. P_Bna2_1
154. P_Cna2_1
155. P_Cna2_1
34)156. $Pnn2$
157. $Pnn21'$
158. $Pn'n2'$
159. $Pn'n'2$
160. P_ann2
161. P_cnn2
162. P_Ann2
163. P_Cnn2
164. P_Inn2
35)165. $Cmm2$
166. $Cmm21'$
167. $Cm'm2'$
168. $Cm'm'2$
169. C_cmm2
170. C_amm2
171. C_Amm2
36)172. $Cmc2_1$
173. $Cmc2_11'$
174. $Cm'c2_1'$
175. $Cmc'2_1'$
176. $Cm'c'2_1$
177. C_cmc2_1
178. C_amc2_1
179. C_Amc2_1
37)180. $Ccc2$
181. $Ccc21'$
182. $Cc'c2'$
183. $Cc'c'2$
184. C_ccc2
185. C_acc2
186. C_Acc2
38)187. $Amm2$
188. $Amm21'$
189. $Am'm2'$
190. $Amm'2'$
191. $Am'm'2$
192. A_amm2
193. A_cmm2
194. A_Cmm2
39)195. $Abm2$
196. $Abm21'$
197. $Ab'm2'$
198. $Abm'2'$
199. $Ab'm'2$
200. A_abm2
201. A_cbm2
202. A_Cbm2
40)203. $Ama2$
204. $Ama21'$
205. $Am'a2'$
206. $Ama'2'$
207. $Am'a'2$
208. A_ama2
209. A_cma2
210. A_Cma2
41)211. $Aba2$
212. $Aba21'$
213. $Ab'a2'$
214. $Aba'2'$
215. $Ab'a'2$
216. A_aba2
217. A_cba2
218. A_Cba2
42)219. $Fmm2$
220. $Fmm21'$
221. $Fm'm2'$
222. $Fm'm'2$
223. F_smm2
43)224. $Fdd2$
225. $Fdd21'$
226. $Fd'd2'$
227. $Fd'd'2$
228. F_sdd2
44)229. $Imm2$
230. $Imm21'$
231. $Im'm2'$

232. $Im'm'2$

233. $I_{c}mm2$

234. $I_{a}mm2$

45)235. $Iba2$

236. $Iba21'$

237. $Ib'a2'$

238. $Ib'a'2$

239. $I_{c}ba2$

240. $I_{a}ba2$

46)241. $Ima2$

242. $Ima21'$

243. $Im'a2'$

244. $Ima'2'$

245. $Im'a'2$

246. $I_{c}ma2$

247. $I_{a}ma2$

248. $I_{b}ma2$

D_{2h}

47)249. $Pmmm$

250. $Pmmm1'$

251. $Pm'mm$

252. $Pm'm'm$

253. $Pm'm'm'$

254. $P_{a}mmm$

255. $P_{C}mmm$

256. $P_{I}mmm$

48)257. $Pnnn$

258. $Pnnn1'$

259. $Pn'nn$

260. $Pn'n'n$

261. $Pn'n'n'$

262. $P_{a}nnn$

263. $P_{C}nnn$

264. $P_{I}nnn$

49)265. $Pccm$

266. $Pccm1'$

267. $Pc'cm$

268. $Pccm'$

269. $Pc'c'm$

270. $Pc'cm'$

271. $Pc'c'm'$

272. $P_{a}ccm$

273. $P_{c}ccm$

274. $P_{A}ccm$

275. $P_{C}ccm$

276. $P_{I}ccm$

50)277. $Pban$

278. $Pban1'$

279. $Pb'an$

280. $Pban'$

281. $Pb'a'n$

282. $Pb'an'$

283. $Pb'a'n'$

284. $P_{a}ban$

285. $P_{c}ban$

286. $P_{A}ban$

287. $P_{C}ban$

288. $P_{I}ban$

51)289. $Pmma$

290. $Pmma1'$

291. $Pm'ma$

292. $Pmm'a$

293. $Pmma'$

294. $Pm'm'a$

295. $Pmm'a'$

296. $Pm'ma'$

297. $Pm'm'a'$

298. $P_{a}mma$

299. $P_{b}mma$

300. $P_{c}mma$

301. $P_{A}mma$

302. $P_{B}mma$

303. $P_{C}mma$

304. $P_{I}mma$

52)305. $Pnna$

306. $Pnna1'$

307. $Pn'na$

308. $Pnn'a$

309. $Pnna'$

310. $Pn'n'a$

311. $Pnn'a'$

312. $Pn'na'$

313. $Pn'n'a'$

314. $P_{a}nna$

315. $P_{b}nna$

316. $P_{c}nna$

317. $P_{A}nna$

318. $P_{B}nna$
319. $P_{C}nna$
320. $P_{I}nna$
53)321. $Pmna$
322. $Pmna1'$
323. $Pm'na$
324. $Pmn'a$
325. $Pmna'$
326. $Pm'n'a$
327. $Pmn'a'$
328. $Pm'na'$
329. $Pm'n'a'$
330. $P_{a}mna$
331. $P_{b}mna$
332. $P_{c}mna$
333. $P_{A}mna$
334. $P_{B}mna$
335. $P_{C}mna$
336. $P_{I}mna$
54)337. $Pcca$
338. $Pcca1'$
339. $Pc'ca$
340. $Pcc'a$
341. $Pcca'$
342. $Pc'c'a$
343. $Pcc'a'$
344. $Pc'ca'$
345. $Pc'c'a'$
346. $P_{a}cca$
347. $P_{b}cca$
348. $P_{c}cca$
349. $P_{A}cca$
350. $P_{B}cca$
351. $P_{C}cca$
352. $P_{I}cca$
55)353. $Pbam$
354. $Pbam1'$
355. $Pb'am$
356. $Pbam'$
357. $Pb'a'm$
358. $Pb'am'$
359. $Pb'a'm'$
360. $P_{a}bam$
361. $P_{c}bam$
362. $P_{A}bam$
363. $P_{C}bam$
364. $P_{I}bam$
56)365. $Pccn$
366. $Pccn1'$
367. $Pc'cn$
368. $Pccn'$
369. $Pc'c'n$
370. $Pc'cn'$
371. $Pc'c'n'$
372. $P_{a}ccn$
373. $P_{c}ccn$
374. $P_{A}ccn$
375. $P_{C}ccn$
376. $P_{I}ccn$
57)377. $Pbcm$
378. $Pbcm1'$
379. $Pb'cm$
380. $Pbc'm$
381. $Pbcm'$
382. $Pb'c'm$
383. $Pbc'm'$
384. $Pb'cm'$
385. $Pb'c'm'$
386. $P_{a}bcm$
387. $P_{b}bcm$
388. $P_{c}bcm$
389. $P_{A}bcm$
390. $P_{B}bcm$
391. $P_{C}bcm$
392. $P_{I}bcm$
58)393. $Pnnm$
394. $Pnnm1'$
395. $Pn'nm$
396. $Pnnm'$
397. $Pn'n'm$
398. $Pnn'm'$
399. $Pn'n'm'$
400. $P_{a}nnm$
401. $P_{c}nnm$
402. $P_{A}nnm$
403. $P_{C}nnm$
404. $P_{I}nnm$

59)405. $Pmmn$
406. $Pmmn1'$
407. $Pm'mn$
408. $Pmmn'$
409. $Pm'm'n$
410. $Pmm'n'$
411. $Pm'm'n'$
412. $P_{a}mmn$
413. $P_{c}mmn$
414. $P_{A}mmn$
415. $P_{C}mmn$
416. $P_{I}mmn$
60)417. $Pbcn$
418. $Pbcn1'$
419. $Pb'cn$
420. $Pbc'n$
421. $Pbcn'$
422. $Pb'c'n$
423. $Pbc'n'$
424. $Pb'cn'$
425. $Pb'c'n'$
426. $P_{a}bcn$
427. $P_{b}bcn$
428. $P_{c}bcn$
429. $P_{A}bcn$
430. $P_{B}bcn$
431. $P_{C}bcn$
432. $P_{I}bcn$
61)433. $Pbca$
434. $Pbca1'$
435. $Pb'ca$
436. $Pb'c'a$
437. $Pb'c'a'$
438. $P_{a}bca$
439. $P_{C}bca$
440. $P_{I}bca$
62)441. $Pnma$
442. $Pnma1'$
443. $Pn'ma$
444. $Pnm'a$
445. $Pnma'$
446. $Pn'm'a$
447. $Pnm'a'$
448. $Pn'ma'$
449. $Pn'm'a'$
450. $P_{a}nma$
451. $P_{b}nma$
452. $P_{c}nma$
453. $P_{A}nma$
454. $P_{B}nma$
455. $P_{C}nma$
456. $P_{I}nma$
63)457. $Cmcm$
458. $Cmcm1'$
459. $Cm'cm$
460. $Cmc'm$
461. $Cmcm'$
462. $Cm'c'm$
463. $Cmc'm'$
464. $Cm'cm'$
465. $Cm'c'm'$
466. $C_{c}mcm$
467. $C_{a}mcm$
468. $C_{A}mcm$
64)469. $Cmca$
470. $Cmca1'$
471. $Cm'ca$
472. $Cmc'a$
473. $Cmca'$
474. $Cm'c'a$
475. $Cmc'a'$
476. $Cm'ca'$
477. $Cm'c'a'$
478. $C_{c}mca$
479. $C_{a}mca$
480. $C_{A}mca$
65)481. $Cmmm$
482. $Cmmm1'$
483. $Cm'mm$
484. $Cmmm'$
485. $Cm'm'm$
486. $Cmm'm'$
487. $Cm'm'm'$
488. $C_{c}mmm$
489. $C_{a}mmm$
490. $C_{A}mmm$
66)491. Ccm

492. $Cccm1'$

493. $Cc'cm$

494. $Cccm'$

495. $Cc'c'm$

496. $Ccc'm'$

497. $Cc'c'm'$

498. C_cccm

499. C_accm

500. C_Accm

67) 501. $Cmma$

502. $Cmma1'$

503. $Cm'ma$

504. $Cmma'$

505. $Cm'm'a$

506. $Cmm'a'$

507. $Cm'm'a'$

508. C_cmma

509. C_amma

510. C_Amma

68) 511. $Ccca$

512. $Ccca1'$

513. $Cc'ca$

514. $Ccca'$

515. $Cc'c'a$

516. $Ccc'a'$

517. $Cc'c'a'$

518. C_ccca

519. C_acca

520. C_Acca

69) 521. $Fmmm$

522. $Fmmm1'$

523. $Fm'mm$

524. $Fm'm'm$

525. $Fm'm'm'$

526. F_smmm

70) 527. $Fddd$

528. $Fddd1'$

529. $Fd'dd$

530. $Fd'd'd$

531. $Fd'd'd'$

532. F_sddd

71) 533. $Immm$

534. $Immm1'$

535. $Im'mm'$

536. $Im'm'm$

537. $Im'm'm'$

538. I_cmmm

72) 539. $Ibam$

540. $Ibam1'$

541. $Ib'am$

542. $Ibam'$

543. $Ib'a'm$

544. $Iba'm'$

545. $Ib'a'm'$

546. I_cbam

547. I_abam

73) 548. $Ibca$

549. $Ibca1'$

550. $Ib'ca$

551. $Ib'c'a$

552. $Ib'c'a'$

553. I_cbca

74) 554. $Imma$

555. $Imma1'$

556. $Im'ma$

557. $Imma'$

558. $Im'm'a$

559. $Imm'a'$

560. $Im'm'a'$

561. I_cmma

562. I_amma

四方晶系

C_4

75) 1. $P4$

2. $P41'$

3. $P4'$

4. P_c4

5. P_C4

6. P_I4

76) 7. $P4_1$

8. $P4_11'$

9. $P4_1'$

10. P_c4_1

11. P_C4_1

12. P_I4_1

77) 13. $P4_2$

14. $P4_21'$

15. $P4'_2$

16. P_c4_2

17. P_C4_2

18. P_I4_2

78)19. $P4_3$

20. $P4_31'$

21. $P4'_3$

22. P_c4_3

23. P_C4_3

24. P_I4_3

79)25. $I4$

26. $I41'$

27. $I4'$

28. I_c4

80)29. $I4_1$

30. $I4_11'$

31. $I4'_1$

32. I_c4_1

S_4

81)33. $P\bar{4}$

34. $P\bar{4}1'$

35. $P\bar{4}'$

36. $P_c\bar{4}$

37. $P_C\bar{4}$

38. $P_I\bar{4}$

82)39. $I\bar{4}$

40. $I\bar{4}1'$

41. $I\bar{4}'$

42. $I_c\bar{4}$

C_{4h}

83)43. $P4/m$

44. $P4/m1'$

45. $P4'/m$

46. $P4/m'$

47. $P4'/m'$

48. P_c4/m

49. P_C4/m

50. P_I4/m

84)51. $P4_2/m$

52. $P4_2/m1'$

53. $P4'_2/m$

54. $P4_2/m'$

55. $P4'_2/m'$

56. P_c4_2/m

57. P_C4_2/m

58. P_I4_2/m

85)59. $P4/n$

60. $P4/n1'$

61. $P4'/n$

62. $P4/n'$

63. $P4'/n'$

64. P_c4/n

65. P_C4/n

66. P_I4/n

86)67. $P4_2/n$

68. $P4_2/n1'$

69. $P4'_2/n$

70. $P4_2/n'$

71. $P4'_2/n'$

72. P_c4_2/n

73. P_C4_2/n

74. P_I4_2/n

87)75. $I4/m$

76. $I4/m1'$

77. $I4'/m$

78. $I4/m'$

79. $I4'/m'$

80. I_c4/m

88)81. $I4_1/a$

82. $I4_1/a1'$

83. $I4'_1/a$

84. $I4_1/a'$

85. $I4'_1/a'$

86. I_c4_1/a

D_4

89)87. $P422$

88. $P4221'$

89. $P4'22'$

90. $P42'2'$

91. $P4'2'2$

92. P_c422

93. P_C422

94. P_I422

90)95. $P42_12'$

96. $P42_121'$

97. $P4'2_12'$

98. $P42'_12'$

99. $P4'2'2$

100. P_c42_12

101. P_C42_12

102. P_I42_12

91) 103. $P4_122$

104. $P4_1221'$

105. $P4_1'22'$

106. $P4_12'2'$

107. $P4_1'2'2$

108. P_c4_122

109. P_C4_122

110. P_I4_122

92) 111. $P4_12_12$

112. $P4_12_121'$

113. $P4_1'2_12'$

114. $P4_12_1'2'$

115. $P4_1'2_1'2$

116. $P_c4_12_12$

117. $P_C4_12_12$

118. $P_I4_12_12$

93) 119. $P4_222$

120. $P4_2221'$

121. $P4_2'22'$

122. $P4_22'2'$

123. $P4_2'2'2$

124. P_c4_222

125. P_C4_222

126. P_I4_222

94) 127. $P4_22_12$

128. $P4_22_121'$

129. $P4_2'2_12'$

130. $P4_22_1'2'$

131. $P4_2'2_1'2$

132. $P_c4_22_12$

133. $P_C4_22_12$

134. $P_I4_22_12$

95) 135. $P4_322$

136. $P4_3221'$

137. $P4_3'22'$

138. $P4_32'2'$

139. $P4_3'2'2$

140. P_c4_322

141. P_C4_322

142. P_I4_322

96) 143. $P4_32_12$

144. $P4_32_121'$

145. $P4_3'2_12'$

146. $P4_32_1'2'$

147. $P4_3'2_1'2$

148. $P_c4_32_12$

149. $P_C4_32_12$

150. $P_I4_32_12$

97) 151. $I422$

152. $I4221'$

153. $I4'22'$

154. $I42'2'$

155. $I4'2'2$

156. I_c422

98) 157. $I4_122$

158. $I4_1221'$

159. $I4_1'22'$

160. $I4_12'2'$

161. $I4_1'2'2$

162. I_c4_122

C_{4v}

99) 163. $P4mm$

164. $P4mm1'$

165. $P4'm'm$

166. $P4'mm'$

167. $P4m'm'$

168. P_c4mm

169. P_C4mm

170. P_I4mm

100) 171. $P4bm$

172. $P4bm1'$

173. $P4'b'm$

174. $P4'bm'$

175. $P4b'm'$

176. P_c4bm

177. P_C4bm

178. P_I4bm

101) 179. $P4_2cm$

180. $P4_2cm1'$

181. $P4_2'c'm$

182. $P4_2'cm'$

183. $P4_2c'm'$

184. P_c4_2cm

185. P_C4_2cm
186. P_I4_2cm
102)187. $P4_2nm$
188. $P4_2nm1'$
189. $P4_2'n'm$
190. $P4_2'nm'$
191. $P4_2n'm'$
192. P_c4_2nm
193. P_C4_2nm
194. P_I4_2nm
103)195. $P4cc$
196. $P4cc1'$
197. $P4'c'c$
198. $P4'cc'$
199. $P4c'c'$
200. P_c4cc
201. P_C4cc
202. P_I4cc
104)203. $P4nc$
204. $P4nc1'$
205. $P4'n'c$
206. $P4'nc'$
207. $P4n'c'$
208. P_c4nc
209. P_C4nc
210. P_I4nc
105)211. $P4_2mc$
212. $P4_2mc1'$
213. $P4_2'm'c$
214. $P4_2'mc'$
215. $P4_2m'c'$
216. P_c4_2mc
217. P_C4_2mc
218. P_I4_2mc
106)219. $P4_2bc$
220. $P4_2bc1'$
221. $P4_2'b'c$
222. $P4_2'bc'$
223. $P4_2b'c'$
224. P_c4_2bc
225. P_C4_2bc
226. P_I4_2bc
107)227. $I4mm$
228. $I4mm1'$
229. $I4'm'm$
230. $I4'mm'$
231. $I4m'm'$
232. I_c4mm
108)233. $I4cm$
234. $I4cm1'$
235. $I4'c'm$
236. $I4'cm'$
237. $I4c'm'$
238. I_c4cm
109)239. $I4_1md$
240. $I4_1md1'$
241. $I4_1'm'd$
242. $I4_1'md'$
243. $I4_1m'd'$
244. I_cmd
110)245. $I4_1cd$
246. $I4_1cd1'$
247. $I4_1'c'd$
248. $I4_1'cd'$
249. $I4_1c'd'$
250. I_c4_1cd

D_{2d}

111)251. $P\bar{4}2m$
252. $P\bar{4}2m1'$
253. $P\bar{4}'2'm$
254. $P\bar{4}'2m'$
255. $P\bar{4}2'm'$
256. $P_c\bar{4}2m$
257. $P_C\bar{4}2m$
258. $P_I\bar{4}2m$
112)259. $P\bar{4}2c$
260. $P\bar{4}2c1'$
261. $P\bar{4}'2'c$
262. $P\bar{4}'2c'$
263. $P\bar{4}2'c'$
264. $P_c\bar{4}2c$
265. $P_C\bar{4}2c$
266. $P_I\bar{4}2c$
113)267. $P\bar{4}2_1m$
268. $P\bar{4}2_1m1'$
269. $P\bar{4}'2_1'm$
270. $P\bar{4}'2_1m'$

271. $P\bar{4}2_1'm'$

272. $P_c\bar{4}2_1m$

273. $P_C\bar{4}2_1m$

274. $P_I\bar{4}2_1m$

114)275. $P\bar{4}2_1c$

276. $P\bar{4}2_1c$

277. $P\bar{4}'2_1'c$

278. $P\bar{4}'2_1c$

279. $P\bar{4}2_1'c'$

280. $P_c\bar{4}2_1c$

281. $P_C\bar{4}2_1c$

282. $P_I\bar{4}2_1c$

115)283. $P\bar{4}m2$

284. $P\bar{4}m21'$

285. $P\bar{4}'m'2$

286. $P\bar{4}'m2'$

287. $P\bar{4}m'2'$

288. $P_c\bar{4}m2$

289. $P_C\bar{4}m2$

290. $P_I\bar{4}m2$

116)291. $P\bar{4}c2$

292. $P\bar{4}c21'$

293. $P\bar{4}'c'2$

294. $P\bar{4}'c2'$

295. $P\bar{4}c'2'$

296. $P_c\bar{4}c2$

297. $P_C\bar{4}c2$

298. $P_I\bar{4}c2$

117)299. $P\bar{4}b2$

300. $P\bar{4}b21'$

301. $P\bar{4}'b'2$

302. $P\bar{4}'b2'$

303. $P\bar{4}b'2'$

304. $P_c\bar{4}b2$

305. $P_C\bar{4}b2$

306. $P_I\bar{4}b2$

118)307. $P\bar{4}n2$

308. $P\bar{4}n21'$

309. $P\bar{4}'n'2$

310. $P\bar{4}'n2'$

311. $P\bar{4}n'2'$

312. $P_c\bar{4}n2$

313. $P_C\bar{4}n2$

314. $P_I\bar{4}n2$

119)315. $I\bar{4}m2$

316. $I\bar{4}m21'$

317. $I\bar{4}'m'2$

318. $I\bar{4}'m2'$

319. $I\bar{4}m'2'$

320. $I_c\bar{4}m2$

120)321. $I\bar{4}c2$

322. $I\bar{4}c21'$

323. $I\bar{4}'c'2$

324. $I\bar{4}'c2'$

325. $I\bar{4}c'2'$

326. $I_c\bar{4}c2$

121)327. $I\bar{4}2m$

328. $I\bar{4}2m1'$

329. $I\bar{4}'2'm$

330. $I\bar{4}'2m'$

331. $I\bar{4}2'm'$

332. $I_c\bar{4}2m$

122)333. $I\bar{4}2d$

334. $I\bar{4}2d1'$

335. $I\bar{4}'2'd$

336. $I\bar{4}'2d'$

337. $I\bar{4}2'd'$

338. $I_c\bar{4}2d$

D_{4h}

123)

339. $P4/mmm$

340. $P4/mmm1'$

341. $P4/m'mm$

342. $P4'/mm'm$

343. $P4'/mmm'$

344. $P4'/m'm'm$

345. $P4/mm'm'$

346. $P4'/m'mm'$

347. $P4/m'm'm'$

348. P_c4/mmm

349. P_C4/mmm

350. P_I4/mmm

124)351. $P4/mcc$

352. $P4/mcc1'$

353. $P4/m'cc$

354. $P4'/mc'c$

355. $P4'/mcc'$

356. $P4'/m'c'c$
357. $P4/mc'c'$
358. $P4'm'cc'$
359. $P4/m'c'c'$
360. P_c4/mcc
361. P_C4/mcc
362. P_I4/mcc
125) 363. $P4/nbm$
364. $P4/nbm1'$
365. $P4/n'bm$
366. $P4'/nb'm$
367. $P4'/nbm'$
368. $P4'/n'b'm$
369. $P4/nb'm'$
370. $P4'/n'bm'$
371. $P4/n'b'm'$
372. P_c4/nbm
373. P_C4/nbm
374. P_I4/nbm
126) 375. $P4/nnc$
376. $P4/nnc1'$
377. $P4/n'nc$
378. $P4'/nn'c$
379. $P4'/nnc'$
380. $P4'/n'n'c$
381. $P4/nn'c'$
382. $P4'/n'nc'$
383. $P4/n'n'c'$
384. P_c4/nnc
385. P_C4/nnc
386. P_I4/nnc
127)
387. $P4/mbm$
388. $P4/mbm1'$
389. $P4/m'bm$
390. $P4'/mb'm$
391. $P4'/mbm'$
392. $P4'/m'b'm$
393. $P4/mb'm'$
394. $P4'/m'bm'$
395. $P4/m'b'm'$
396. P_c4/mbm
397. P_C4/mbm
398. P_I4/mbm
128) 399. $P4/mnc$
400. $P4/mnc1'$
401. $P4/m'nc$
402. $P4'/mn'c$
403. $P4'/mnc'$
404. $P4'/m'n'c$
405. $P4/mn'c'$
406. $P4'/m'nc'$
407. $P4/m'n'c'$
408. P_c4/mnc
409. P_C4/mnc
410. P_I4/mnc
129)
411. $P4nmm$
412. $P4/nmm1'$
413. $P4/n'mm$
414. $P4'/nm'm$
415. $P4'/nmm'$
416. $P4'/n'm'm$
417. $P4/nm'm'$
418. $P4'/n'mm'$
419. $P4/n'm'm'$
420. P_c4/nmm
421. P_C4/nmm
422. P_I4/nmm
130) 423. $P4/ncc$
424. $P4/ncc1'$
425. $P4/n'cc$
426. $P4'/nc'c$
427. $P4'/ncc'$
428. $P4'/n'cc'$
429. $P4/nc'c'$
430. $P4'/n'cc'$
431. $P4/n'c'c'$
432. P_c4/ncc
433. P_C4/ncc
434. P_I4/ncc
131)
435. $P4_2/mmc$
436. $P4_2/mmc1'$
437. $P4_2/m'mc$
438. $P4'_2/mm'c$
439. $P4'_2/mmc'$

440. $P4_2'/m'm'c$
441. $P4_2/mm'c'$
442. $P4_2'/m'mc'$
443. $P4_2/m'm'c'$
444. P_c4_2/mmc
445. P_C4_2/mmc
446. P_I4_2/mmc

132)
447. $P4_2/mcm$
448. $P4_2/mcm1'$
449. $P4_2/m'cm$
450. $P4_2'/mc'm$
451. $P4_2'/mcm'$
452. $P4_2'/m'c'm$
453. $P4_2/mc'm'$
454. $P4_2'/m'cm'$
455. $P4_2/m'c'm'$
456. P_c4_2/mcm
457. P_C4_2/mcm
458. P_I4_2/mcm

133) 459. $P4_2/nbc$
460. $P4_2/nbc1'$
461. $P4_2/n'bc$
462. $P4_2'/nb'c$
463. $P4_2'/nbc'$
464. $P4_2'/n'b'c$
465. $P4_2/nb'c'$
466. $P4_2'/n'bc'$
467. $P4_2/n'b'c'$
468. P_c4_2/nbc
469. P_C4_2/nbc
470. P_I4_2/nbc

134)
471. $P4_2/nnm$
472. $P4_2/nnm1'$
473. $P4_2/n'nm$
474. $P4_2'/nn'm$
475. $P4_2'/nnm'$
476. $P4_2'/n'n'm$
477. $P4_2/nn'm'$
478. $P4_2'/n'nm'$
479. $P4_2/n'n'm'$
480. P_c4_2/nnm
481. P_C4_2/nnm
482. P_I4_2/nnm

135)
483. $P4_2/mbc$
484. $P4_2/mbc1'$
485. $P4_2/m'bc$
486. $P4_2'/mb'c$
487. $P4_2'/mbc'$
488. $P4_2'/m'b'c$
489. $P4_2/mb'c'$
490. $P4_2'/m'bc'$
491. $P4_2/m'b'c'$
492. P_c4_2/mbc
493. P_C4_2/mbc
494. P_I4_2/mbc

136)
495. $P4_2/mnm$
496. $P4_2/mnm1'$
497. $P4_2/m'nm$
498. $P4_2'/mn'm$
499. $P4_2'/mnm'$
500. $P4_2'/m'n'm$
501. $P4_2/mn'm'$
502. $P4_2'/m'nm'$
503. $P4_2/m'n'm'$
504. P_c4_2/mnm
505. P_C4_2/mnm
506. P_I4_2/mnm

137)
507. $P4_2/nmc$
508. $P4_2/nmc1'$
509. $P4_2/n'mc$
510. $P4_2'/nm'c$
511. $P4_2'/nmc'$
512. $P4_2'/n'm'c$
513. $P4_2/nm'c'$
514. $P4_2'/n'mc'$
515. $P4_2/n'm'c'$
516. P_c4_2/nmc
517. P_C4_2/nmc
518. P_I4_2/nmc

138)
519. $P4_2/ncm$
520. $P4_2/ncm1'$

521. $P4_2/n'cm$
522. $P_2'/nc'm$
523. $P4_2'/ncm'$
524. $P4_2'/n'c'm$
525. $P4_2/nc'm'$
526. $P4_2'/n'cm'$
527. $P4_2/n'c'm'$
528. P_c4_2/ncm
529. P_C4_2/ncm
530. P_I4_2/ncm

139)

531. $I4/mmm$
532. $I4/mmm1'$
533. $I4/m'mm$
534. $I4'/mm'm$
535. $I4'/mmm'$
536. $I4'/m'm'm$
537. $I4/mm'm'$
538. $I4'/m'mm'$
539. $I4/m'm'm'$
540. I_c4/mmm

140)

541. $I4/mcm$
542. $I4/mcm1'$
543. $I4/m'cm$
544. $I4'/mc'm$
545. $I4'/mcm'$
546. $I4'/m'c'm$
547. $I4/mc'm'$
548. $I4'/m'cm'$
549. $I4/m'c'm'$
550. I_c4/mcm

141)

551. $I4_1/amd$
552. $I4_1/amd1'$
553. $I4_1/a'md$
554. $I4_1'/am'd$
555. $I4_1'/amd'$
556. $I4_1'/a'm'd$
557. $I4_1/am'd'$
558. $I4_1'/a'md'$
559. $I4_1/a'm'd'$
560. I_c4_1/amd

142) 561. $I4_1/acd$
562. $I4_1/acd1'$
563. $I4_1/a'cd$
564. $I4_1'/ac'd$
565. $I4_1'/acd'$
566. $I4_1'/a'c'd$
567. $I4_1/ac'd'$
568. $I4_1'/a'cd'$
569. $I4_1/a'c'd'$
570. I_c4_1/acd

六方和三方系晶

A.

三方晶系

C_3

1 3) 1. $P3$
2. $P31'$
3. P_c3

144) 4. $P3_1$
5. $P3_11'$
6. P_c3_1

145) 7. $P3_2$
8. $P3_21'$
9. P_c3_2

146) 10. $R3$
11. $R31'$
12. R_I3

C_{3i}

147) 13. $P\bar{3}$
14. $P\bar{3}1'$
15. $P\bar{3}'$
16. $P_c\bar{3}$

148) 17. $R\bar{3}$
18. $R\bar{3}1'$
19. $R\bar{3}'$
20. $R_I\bar{3}$

D_3

149) 21. $P312$
22. $P31'2$
23. $P312'$
24. P_c312

150) 25. $P321$
26. $P321'$
27. $P32'1$

28. P_c321

151) 29. $P3_112$

30. $P3_11'2$

31. $P3_112'$

32. P_c3_112

152) 33. $P3_121$

34. $P3_121'$

35. $P3_12'1$

36. P_c3_121

153) 37. $P3_212$

38. $P3_21'2$

39. $P3_212'$

40. P_c3_212

154) 41. $P3_221$

42. $P3_221'$

43. $P3_22'1$

44. P_c3_221

155) 45. $R32$

46. $R321'$

47. $R32'$

48. R_I32

C_{3V}

156) 49. $P3m1$

50. $P3m1'$

51. $P3m'1$

52. P_c3m1

157) 53. $P31m$

54. $P31'm$

55. $P31m'$

56. P_c31m

158) 57. $P3c1$

58. $P3c1'$

59. $P3c'1$

60. P_c3c1

159) 61. $P31c$

62. $P31'c$

63. $P31c'$

64. P_c31c

160) 65. $R3m$

66. $R3m1'$

67. $R3m'$

68. R_I3m

161) 69. $R3c$

70. $R3c1'$

71. $R3c'$

72. R_I3c

D_{3d}

162) 73. $P\bar{3}1m$

74. $P\bar{3}1'm$

75. $P\bar{3}'1m$

76. $P\bar{3}'1m'$

77. $P\bar{3}1m'$

78. $P_c\bar{3}1m$

163) 79. $P\bar{3}1c$

80. $P\bar{3}1'c$

81. $P\bar{3}'1c$

82. $P\bar{3}'1c'$

83. $P\bar{3}1c'$

84. $P_c\bar{3}1c$

164) 85. $P\bar{3}m1$

86. $P\bar{3}m1'$

87. $P\bar{3}'m1$

88. $P\bar{3}'m'1$

89. $P\bar{3}m'1$

90. $P_c\bar{3}m1$

165) 91. $P\bar{3}c1$

92. $P\bar{3}c1'$

93. $P\bar{3}'c1$

94. $P\bar{3}'c'1$

95. $P\bar{3}c'1$

96. $P_c\bar{3}c1$

166) 97. $R\bar{3}m$

98. $R\bar{3}m1'$

99. $R\bar{3}'m$

100. $R\bar{3}'m'$

101. $R\bar{3}m'$

102. $R_I\bar{3}m$

167) 103. $R\bar{3}c$

104. $R\bar{3}c1'$

105. $R\bar{3}'c$

106. $R\bar{3}'c'$

107. $R\bar{3}c'$

108. $R_I\bar{3}c$

六方晶系

C_6

168) 109. $P6$

110. $P61'$

111. $P6'$

112. P_c6

169)113. $P6_1$

114. $P6_11'$

115. $P6_1'$

116. P_c6_1

170)117. $P6_5$

118. $P6_51'$

119. $P6_5'$

120. P_c6_5

171)121. $P6_2$

122. $P6_21'$

123. $P6_2'$

124. P_c6_2

172)125. $P6_4$

126. $P6_41'$

127. $P6_4'$

128. P_c6_4

173)129. $P6_3$

130. $P6_31'$

131. $P6_3'$

132. P_c6_3

C_{3h}

174)133. $P\bar{6}$

134. $P\bar{6}1'$

135. $P\bar{6}'$

136. $P_c\bar{6}$

C_{6h}

175)137. $P6/m$

138. $P6/m1'$

139. $P6'/m$

140. $P6/m'$

141. $P6'/m'$

142. P_c6/m

176)143. $P6_3/m$

144. $P6_3/m1'$

145. $P6_3'/m$

146. $P6_3/m'$

147. $P6_3'/m'$

148. P_c6_3/m

D_6

177)149. $P622$

150. $P6221'$

151. $P6'2'2$

152. $P6'22'$

153. $P62'2'$

154. P_c622

178)155. $P6_122$

156. $P6_1221'$

157. $P6_1'2'2$

158. $P6_1'22'$

159. $P6_12'2'$

160. P_c6_122

179)161. $P6_522$

162. $P6_5221'$

163. $P6_5'2'2$

164. $P6_5'22'$

165. $P6_52'2'$

166. P_c6_522

180)167. $P6_222$

168. $P6_2221'$

169. $P6_2'2'2$

170. $P6_2'22'$

171. $P6_22'2'$

172. P_c6_222

181)173. $P6_422$

174. $P6_4221'$

175. $P6_4'2'2$

176. $P6_4'22'$

177. $P6_42'2'$

178. P_c6_422

182)179. $P6_322$

180. $P6_3221'$

181. $P6_3'2'2$

182. $P6_3'22'$

183. $P6_32'2'$

184. P_c6_322

C_{6c}

183)185. $P6mm$

186. $P6mm1'$

187. $P6'm'm$

188. $P6'mm'$

189. $P6m'm'$

190. P_c6mm

184)191. $P6cc$

192. $P6cc1'$

193. $P6'c'c$

194. $P6'cc'$

195.$P6c'c'$

196.P_c6cc

185)197.$P6_3cm$

198.$P6_3cm1'$

199.$P6'_3c'm$

200.$P6'_3cm'$

201.$P6_3c'm'$

202.P_c6_3cm

186)203.$P6_3mc$

204.$P6_3mc1'$

205.$P6'_3m'c$

206.$P6'_3mc'$

207.$P6_3m'c'$

208.P_c6_3mc

D_{3h}

187)209.$P\bar{6}m2$

210.$P\bar{6}m21'$

211.$P\bar{6}'m'2$

212.$P\bar{6}'m2'$

213.$P\bar{6}m'2'$

214.$P_c\bar{6}m2$

188)215.$P\bar{6}c2$

216.$P\bar{6}c21'$

217.$P\bar{6}'c'2$

218.$P\bar{6}'c2'$

219.$P\bar{6}c'2'$

220.$P_c\bar{6}c2$

189)221.$P\bar{6}2m$

222.$P\bar{6}2m1'$

223.$P\bar{6}'2'm$

224.$P\bar{6}'2m'$

225.$P\bar{6}2'm'$

226.$P_c\bar{6}2m$

190.227.$P\bar{6}2c$

228.$P\bar{6}2c1'$

229.$P\bar{6}'2'c$

230.$P\bar{6}2c'$

231.$P\bar{6}2'c'$

232.$P_c\bar{6}2c$

D_{6h}

191)

233.$P6/mmm$

234.$P/6mmm1'$

235.$P6/m'mm$

236.$P6'/mm'm$

237.$P6'/mmm'$

238.$P6'/m'm'm$

239.$P6'/m'mm'$

240.$P6/mm'm'$

241.$P6/m'm'm'$

242.P_c6/mmm

192)243.$P/6mcc$

244.$P6/mcc1'$

245.$P6/m'cc$

246.$P6'/mc'c$

247.$P6'/mcc'$

248.$P6'/m'c'c$

249.$P6'/m'cc'$

250.$P6/mc'c'$

251.$P6/m'c'c'$

252.P_c6/mcc

193)

253.$P6_3/mcm$

254.$P6_3/mcm1'$

255.$P6_3/m'cm$

256.$P6'_3/mc'm$

257.$P6'_3/mcm'$

258.$P6'_3/m'c'm$

259.$P6'_3/m'cm'$

260.$P6_3/mc'm'$

261.$P6_3/m'c'm'$

262.P_c6_3/mcm

194)

263.$P6_3/mmc$

264.$P6_3/mmc1'$

265.$P6_3/m'mc$

266.$P6'_3/mm'c$

267.$P6'_3/mmc'$

268.$P6'_3/m'm'c$

269.$P6'_3/m'mc'$

270.$P6_3/mm'c'$

271.$P6_3/m'm'c'$

272.P_c6_3/mmc

立方晶系

T

195) 1.$P23$

2.$P23'$

3. P_I23
196) 4. $F23$
5. $F23'$
6. F_s23
197) 7. $I23$
8. $I23'$
198) 9. $P2_13$
10. $P2_13'$
11. P_I2_13
199) 12. $I2_13$
13. $I2_13'$

T_h

200) 14. $Pm3$
15. $Pm3'$
16. $Pm'3$
17. P_Im3
201) 18. $Pn3$
19. $Pn3'$
20. $Pn'3$
21. P_In3
202) 22. $Fm3$
23. $Fm3'$
24. $Fm'3$
25. F_sm3
203) 26. $Fd3$
27. $Fd3'$
28. $Fd'3$
29. F_sd3
204) 30. $Im3$
31. $Im3'$
32. $Im'3$
205) 33. $Pa3$
34. $Pa3'$
35. $Pa'3$
36. P_Ia3
206) 37. $Ia3$
38. $Ia3'$
39. $Ia'3$

O

207) 40. $P432$
41. $P43'2$
42. $P4'32'$
43. P_I432
208) 44. $P4_232$
45. $P4_23'2$
46. $P4_2'32'$
47. P_I4_232
209) 48. $F432$
49. $F43'2$
50. $F4'32'$
51. F_s432
210) 52. $F4_132$
53. $F4_13'2$
54. $F4_1'32'$
55. F_s4_132
211) 56. $I432$
57. $I43'2$
58. $I4'32'$
212) 59. $P4_332$
60. $P4_33'2$
61. $P4_3'32'$
62. P_I4_332
213) 63. $P4_132$
64. $P4_13'2$
65. $P4_1'32'$
66. P_I4_132
214) 67. $I4_132$
68. $I4_13'2$
69. $I4_1'32'$

T_d

215) 70. $P\bar{4}3m$
71. $P\bar{4}3'm$
72. $P\bar{4}'3m'$
73. $P_I\bar{4}3m$
216) 74. $F\bar{4}3m$
75. $F\bar{4}3'm$
76. $F\bar{4}'3m'$
77. $F_s\bar{4}3m$
217) 78. $I\bar{4}3m$
79. $I\bar{4}3'm$
80. $I\bar{4}'3m'$
218) 81. $P\bar{4}3n$
82. $P\bar{4}3'n$
83. $P\bar{4}'3n'$
84. $P_I\bar{4}3n$
219) 85. $F\bar{4}3c$
86. $F\bar{4}3'c$

87. $F\bar{4}'3c'$

88. $F_S\bar{4}3c$

220)89. $I\bar{4}3d$

90. $I\bar{4}'3'd$

91. $I\bar{4}'3d$

O_h

221)92. $Pm3m$

93. $Pm3'm$

94. $Pm'3m$

95. $Pm3m'$

96. $Pm'3m'$

97. P_Im3m

222)98. $Pn3n$

99. $Pn3'n$

100. $Pn'3n$

101. $Pn3n'$

102. $Pn'3n'$

103. P_In3n

223)104. $Pm3n$

105. $Pm3'n$

106. $Pm'3n$

107. $Pm3n'$

108. $Pm'3n'$

109. P_Im3n

224)110. $Pn3m$

111. $Pn3'm$

112. $Pn'3m$

113. $Pn3m'$

114. $Pn'3m'$

115. P_In3m

225)116. $Fm3m$

117. $Fm3'm$

118. $Fm'3m$

119. $Fm3m'$

120. $Fm'3m'$

121. F_Sm3m

226)122. $Fm3c$

123. $Fm3'c$

124. $Fm'3c$

125. $Fm3c'$

126. $Fm'3c'$

127. F_Sm3c

227)128. $Fd3m$

129. $Fd3'm$

130. $Fd'3m$

131. $Fd3m'$

132. $Fd'3m'$

133. F_Sd3m

228)134. $Fd3c$

135. $Fd3'c$

136. $Fd'3c$

137. $Fd3c'$

138. $Fd'3c'$

139. F_Sd3c

229)140. $Im3m$

141. $Im3'm$

142. $Im'3m$

143. $Im3m'$

144. $Im'3m'$

230)145. $Ia3d$

146. $Ia3'd$

147. $Ia'3d$

148. $Ia3d'$

149. $Ia'3d'$

主要参考文献

[1] Bradley C J, Cracknell A P. *The Mathematical Theory of Symmetry in Solid*, Clarendon: Oxford, 1972

[2] Buerger M J. *Elementary Crystallography*,

Wiley, New York: 1956, 1963

[3] Buerger M J. *Introduction to Crystal Geometry*, McGraw-Hill, New York: 1971

[4] Burns G Glazer A M. *Space Groups for Solid State Scientists*, Academic Press, New York: 1978

[5] *International Tables for X-Ray Crystallography*, 1, Kynoch, Birmingham, 1952,1965,1969

[6] *International Tables for Crystallography*, A Reidel, Holland: 1983

[7] Koptsik V A. *Shubnikov Groups (in Russian)*, Univ. Press, Moscow: 1966

[8] Megaw H D. *Crystal Structure: A Working Approach*, Saunders, Philadelphia: 1973

[9] Phillips F C. *An Introduction to Crystallography*, Longman, London: 1971

[10] Smith J V. *Geometrical and Structural Crystallography*, Wiley, New York: 1982

[11] Shubnikov A V Belov N V. *Colored Symmetry*, Pergamon Press, Oxford: 1964

[12] Shubnikov A V Koptsik V A. *Symmetry in Science and art*, Plenum, New York: 1974

[13] Vainshtein B K. *Modern Crystallography*, 1. *Symmetry of Crystals, Methods of Structural Crystallography*, Springer, Berlin: 1981

[14] 肖序刚。晶体结构几何理论，人民教育出版社,1960

[15] 季寿元、罗谷风。结晶学，人民教育出版社，1961

[16] 唐有祺。结晶化学，人民教育出版社，1957